N° d'Ordre D I 27

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Marie GENESTE

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.
Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE L'HYPOBROMITE DE BUTYLE TERTIAIRE ET DE SON EMPLOI EN SYNTHÈSE

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 29 Juillet 1964, devant la Commission d'Examen

MM. KERGOMARD : Président

VESSIÈRE
DAUPHIN } Examinateurs
FAUVE

N° d'Ordre D I 27

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Marie GENESTE

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.
Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE L'HYPOBROMITE DE BUTYLE TERTIAIRE ET DE SON EMPLOI EN SYNTHÈSE

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 29 Juillet 1964, devant la Commission d'Examen

MM. KERGOMARD : Président

VESSIÈRE
DAUPHIN } Examinateurs
FAUVE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

https://archive.org/details/IA41546610_0021

FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FD

M. REMY : Doyen

M. DUBOIS : Assesseur

M. ROQUES : Assesseur

PROFESSEURS

M. DUBOIS Emmanuel	Physique
M. HOVASSE Raymond	Zoologie
M. RAMBAUD René	Chimie
M. REMY Paul	Chimie
M. BLANC Eugène	Mécanique rationnelle
M. ROQUES Maurice	Géologie
M. LAPADU-HARGUES Pierre	Géologie
M. TRUFFAULT Robert	Chimie
M. LUTZ Hubert	Zoologie
M. RAOULT Gaston	Physique
M. CHAMPAGNAT Paul	Botanique
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie
M. KRASNER Marc	Algèbre Supérieure
M. AVAN Louis	Physique Expérimentale
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques
Mle BERTHET Ginette	Physique
M. LOISEAU Jean	Botanique
M. COMBE René	Physique
M. DE PUYTORAC Pierre	Zoologie
Mme AVAN Madeleine	Physique
Mle DONDON Marie-Louise	Chimie
M. DELOST Paul	Physiologie Animale
M. SAUREL Jean	Physique

PROFESSEUR ASSOCIE

M. BALANZAT Manuel	Mathématiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. VESSIERE Roger	Chimie
M. GUILLAUME Marcel	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES

M. BATHIER Marcel	Physique
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. PHAM TAN HOANG	Mathématiques
M. CAPESTAN Michel	Chimie
M. MARTINET Pierre	Chimie
M. HENNEQUIN Paul	Mathématiques
M. THOMAS Jean	Physique
M. ROCHE Jean-Etienne	Physique
M. BEN-AIM Roger	Chimie
M. LENOIR Marcel	Mathématiques
M. FALGAS Maurice	Mathématiques
M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Systématique, sous la direction de Monsieur le Professeur KERGOMARD. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma reconnaissance pour les conseils eclairés et bienveillants avec lesquels il a guidé constamment mes recherches.

Je prie Monsieur le Professeur VESSIERE, de la Faculté des Sciences, Monsieur le Professeur DAUPHIN de la Faculté mixte de Médecine-Pharmacie, et Monsieur FAUVE, Directeur des Laboratoires de la Nourylande à Compiègne, d'agréer l'expression de mes remerciements pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de faire partie du jury.

Je remercie Mesdames TISSIER et VESSIERE et Mademoiselle LACOMBE qui se sont chargées de la détermination des spectres infra-rouge .

Je remercie également Monsieur GAUDEMER et Madame ALAIS de l'Institut de Chimie des substances naturelles à Gif-sur-Yvette qui ont déterminé le spectre de RMN.

Mes remerciements s'adressent également à Mademoiselle POUYET pour l'aide qu'elle m'a apportée dans diverses préparations, et enfin je remercie vivement tous mes camarades de laboratoire pour leur amitié et leur esprit d'entraide.

Mes remerciements s'adressent également

- à la Société Shell-Saint-Gobain qui nous a fourni gracieusement l'alcool ter-butylique et quelques autres alcools.

- à la Société Esso qui nous a fourni l'isobutylène,

- à la Société Péchiney-Progil qui nous a fourni le cyclododécène,

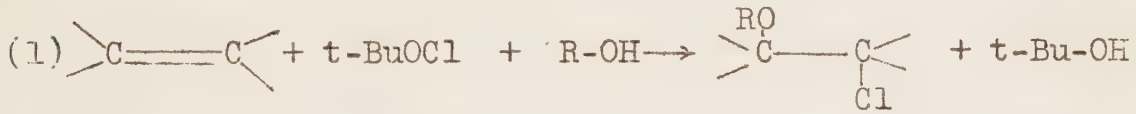
- à Monsieur MAUVERNAY, Directeur du Laboratoire de Thérapie Energétique de Riom qui nous a fourni le cycloheptanol.

I N T R O D U C T I O N

HYPOCHLORITES ET HYPOBROMITES D'ALCOYLES

REACTION D'ALCOXYBROMURATION.

Les esters de l'acide hypochloreux sont connus depuis longtemps comme réactifs d'alcoxychloruration. SENDMEYER en 1885 (38) prépara l'ester éthylique puis CHATAWAY et BACKEBERG (13) en préparèrent de nombreux autres. Mais de tous ces esters, seul l'hypochlorite de ter-butyle est resté un réactif intéressant en synthèse à cause de sa stabilité et de sa facilité d'emploi. ANBAR et GINSBURG lui ont d'ailleurs consacré une grande place dans une mise au point (1) où sont mentionnées les réactions d'alcoxychloruration utilisant ce réactif :



(R-OH représente un alcool quelconque en principe)

Plusieurs préparations de l'hypochlorite de ter-butyle ont été décrites ; parmi les plus intéressantes on peut citer :

- l'action du chlore gazeux sur une solution aqueuse de soude (13) ou sur une suspension de carbonate de calcium dans l'eau en présence de ter-butanol. La mé-

thode à la soude est décrite dans les Organic Syntheses (47).

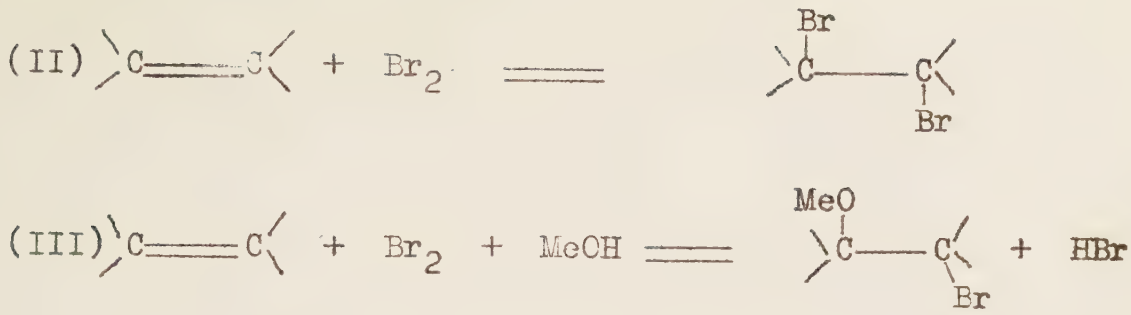
- l'action de l'acide hypochloreux, utilisé récemment par ANBAR et DOSTROVSKY (2), sur le ter-butanol.

La plus intéressante est probablement celle que CLARK (14) et SUMMER (44) avaient proposée dès 1931 et qui évitait l'emploi du chlore gazeux. Ils faisaient agir une solution concentrée d'hypochorite de sodium en présence d'acide acétique sur le ter-butanol. Cependant cette méthode simple et pratique ne semble pas avoir retenu l'attention.

ANBAR et DOSTROVSKY (3) ont déterminé les spectres ultra-violet des hypochlorites d'éthyle et de ter-butyle en solution dans le tétrachlorure de carbone. Ils ont trouvé une forte bande caractéristique à 260 mμ et une plus faible à 310 mμ WALLING et PADWA (51) ont, de leur côté, déterminé le spectre infra-rouge de l'hypochlorite de ter-butyle.

Les hypobromite d'alcoyles ont été beaucoup moins souvent cités et étudiés, du fait de leur moins grande stabilité. Néanmoins le problème de leur existence au cours d'une réaction d'alcoxybromuration se pose.

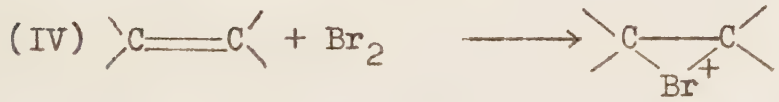
En effet, l'addition de brome à une oléfine en milieu méthanolique (ou alcoolique d'une façon plus générale) peut mener à deux réactions concurrentes :



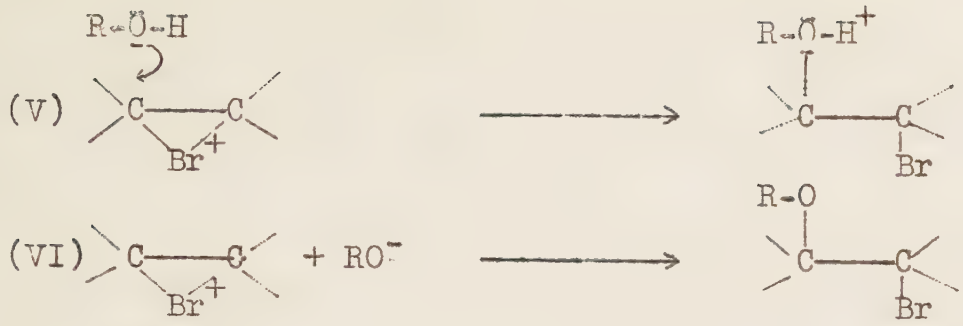
La première réaction est l'addition classique de brome, la seconde est appelée réaction d'alcoxybromuration (méthoxybromuration dans le cas envisagé). Le pourcentage des produits des deux réactions varie avec l'oléfine et les conditions expérimentales.

Ainsi JACKSON (25), BARTLETT et TARBELL (7) ont préparé le bromo-1-méthoxy-2-diphényle-1-2-éthane à partir du stilbène avec un rendement de 80%.

On admet que les deux réactions (II) et (III) se font en deux stades, le premier étant le même dans les deux cas, il aboutit à la formation d'un ion bromonium cyclique:



Dans la réaction (II) l'attaque de l'ion bromonium par un ion Br^- conduit au dérivé dibromé. Dans le cas de la réaction d'alcoxybromuration on peut admettre comme première hypothèse l'attaque de l'ion bromonium soit par l'alcool lui-même (V) soit par un ion RO^- (VI).



L'oxonium formé en (V) conduit au bromo-éther par perte du proton.

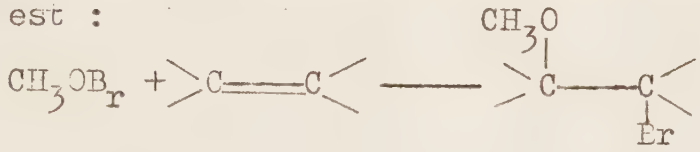
La réaction (IV) revient à représenter la molécule de brome comme se scindant en deux : un ion Br^- et un ion Br^+ appelé "cation brome" lequel ne peut exister isolé (5), mais seulement à l'état de complexe d'addition avec un réactif nucléophile, la double liaison éthylénique dans les deux cas déjà cités. On peut admettre au début de l'addition de brome dans le méthanol, la prédominance de la réaction d'alcoxybromuration du fait de la faible quantité d'ions Br^- , tandis que la formation du dérivé dibromé prend plus d'importance à la fin de la réaction. En ajoutant du bromure de sodium ou du bromure de calcium dans la solution, BARTLETT et TARBELL (7) ont montré que le rendement en dérivé dibromé était nettement augmenté.

De nombreux auteurs dont MEINEL (32) (33) ont pensé que le réactif d'alcoxybromuration était l'hypobromite de méthyle et que la solution de brome dans le méthanol était le siège des équilibres suivants :

$$\text{(VII)}\quad CH_3OH + Br_2 \rightleftharpoons CH_3\text{-}O\text{-}Br\begin{matrix} H \\ \\ \end{matrix}\Big|^{+} + Br^- \rightleftharpoons CH_3OBr + H^+ + Br^-$$

Si on admet effectivement l'existence de cet hypobromite, la question se pose du mécanisme d'addition de ce réactif sur les carbures éthyléniques. L'équation de réaction est :

$$\text{(VIII)}\quad CH_3OB_r + >C{=}C< \longrightarrow >\overset{CH_3O}{\overset{|}{C}}\text{---}\underset{Br}{\underset{|}{C}}<$$



On admet encore la formation d'un ion bromonium cyclique dans un premier stade :

$$\text{(IX)}\quad CH_3OB_r + >C{=}C< \longrightarrow >C\text{---}\underset{Br^+}{C}< + CH_3O^-$$

le deuxième stade est l'attaque de cet ion soit par l'ion méthoxy CH_3O^- soit par l'alcool méthylique lui-même comme il a été vu précédemment.

Cependant l'existence de l'hypobromite de méthyle dans ces conditions a été controversée.

BARTLETT et TARBELL ont étudié les équilibres (VII). L'addition d'ions Br^- dans la solution devait déplacer l'équilibre vers la gauche et ainsi empêcher la formation du dérivé bromométhoxylé, c'est ce qu'ils ont éffectivement constaté. Néanmoins il ne faut pas accorder une trop grande importance à cet argument car l'addition d'ions

Br^- favorise aussi la réaction (II). Par contre l'addition d'ions H^+ n'a eu aucune influence sur le rendement en dérivé bromométhoxylé, ce qui leur fait conclure que l'hypobromite de méthyle n'est pas responsable de cette réaction. L'agent de cette réaction, insensible à la concentration en ions H^+ mais sensible à celle en ions Br^- n'est autre alors que le brome lui-même suivant les mécanismes déjà exposés.

Si l'existence d'hypobromite de Méthyle dans la solution méthanolique de brome est discutable il est pourtant possible de modifier le milieu pour déplacer l'équilibre (VII) en faveur de l'hypobromite.

MEINEL (33) en effet donne une méthode de préparation de l'hypobromite de méthyle en prenant une solution méthanolique de brome dans laquelle il ajoute du nitrate d'argent. Les ions Br^- s'éliminent sous forme de bromure d'argent, tandis que l'acide nitrique libéré est neutralisé par du carbonate de calcium. MEINEL obtient ainsi une solution d'hypobromite de méthyle exempte de brome et d'acide bromhydrique, avec laquelle il prépare le bromo-2-méthoxy-1-cyclohexane. Il semble bien que l'hypobromite de méthyle existe dans ces conditions.

D'un autre côté, ANBAR et DOSTROVSKY dans une étude déjà citée ont préparé les hypobromites d'éthyle et de ter-butyle en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Leur méthode de préparation consistait à faire agir sur l'alcool correspondant en solution dans le tétrachlorure de carbone, l'acide hypobromeux en solution aqueuse préparé par action du brome sur l'oxyde mercurique. Cette méthode ne conduisait qu'à un hypobromite en solution, mais leur permettait néanmoins la détermination des spectres ultra-violet de ces produits. Semblables aux spectres des hypochlorites, ils présentent une forte bande caractéristique à 280 mμ et une plus faible à 340 mμ (dans le tétrachlorure de carbone) au lieu de 260 et 310 pour les hypochlorites. L'acide hypobromeux, en solution dans l'eau présente une forte bande à 260 mμ et une plus faible à 320 alors que l'acide hypochloreux présente une bande à 250 mμ Les travaux de ANBAR et DOSTROVSKY mettent ainsi en évidence, compte tenu du changement de solvant, l'analogie d'une part entre l'acide hypochloreux et ses esters, et d'autre part, entre l'acide hypobromeux et ses esters. L'existence des hypobromites en solution devenait donc probable.

L'HYPOBROMITE DE TER-BUTYLE.

L'hypobromite de ter-butyle, préparé en dehors de tout solvant, a été obtenu pour la première fois dans notre laboratoire (28). La méthode utilisée était différente de celle permettant d'obtenir les hypochlorites à

partir du chlore gazeux en milieu alcalin du fait de l'instabilité des hypobromites dans ce milieu. Le mode opératoire consistait à faire agir une solution d'hypobromite de sodium en présence d'acide acétique sur l'alcool terbutylique. Cette méthode était très proche de celle que CLARK et SUMMER avaient proposé pour l'hypochlorite de terbutyle. La solution d'hypochlorite de sodium était remplacée par une solution d'hypobromite de sodium obtenue par la réaction d'échange :

$$(X) \quad NaCl\,O + NaBr \longrightarrow NaBrO + NaCl$$

qui permet de transformer une solution d'hypochlorite de sodium en une solution d'hypobromite de sodium en y dissolvant simplement du bromure de sodium.

Nous avions donc à notre disposition une méthode de préparation de l'hypobromite de ter-butyle brut conduisant à des rendements satisfaisants.

L'hypobromite obtenu par la première méthode mise au point au laboratoire (28), méthode que nous avons modifiée par la suite (20) est un liquide lourd rouge foncé, que l'on sépare aisément par décantation. Pendant le cours de nos travaux est paru un article de WALLING et PADWA (51). En ajoutant du sulfate d'argent à une solution de brome dans l'eau distillée, les auteurs ont préparé l'acide hypobromeux. Séparée du précipité de bromure d'ar-

gent la solution aqueuse de cet acide est alors agitée avec une solution de ter-butanol dans du fréon 11 (CCl_3F). La couche organique est alors séchée et distillée sous pression réduite. Du produit pur (obtenu avant nous par conséquent)WALLING et PADWA ont donné les constantes et le spectre infra-rouge, très voisin de celui de l'hypochlorite de ter-butyle. Cette nouvelle similitude spectroscopique renforce encore les arguments d'ANBAR et DOSTROVSKY, fondés uniquement sur la spectroscopie ultra-violette.

Le réactif est conservé au froid et à l'obscurité car, comme nous l'avons remarqué, exposé à une lumière trop vive ou chauffé il se décompose. WALLING et PADWA ont fait la même remarque et donnent comme produits de décomposition l'acétone et le bromure de méthyle :

(1) $$(CH_3)_3C\text{-}O\text{-}B_r \longrightarrow CH_3\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_3 + CH_3Br$$

obtenus par une réaction analogue à celle de décomposition des hydroperoxydes.

On s'assure aussi de la pureté du réactif en effectuant un dosage iodométrique. Généralement le dosage nous donne une pureté de l'ordre de 90% aussi n'avions nous jamais cherché à obtenir notre réactif à l'état de

plus grande pureté. La distillation de notre réactif brut selon WALLING et PADWA donne bien un produit pur mais la décomposition importante enlève de l'intérêt à cette méthode. Les constantes du produit ainsi obtenu sont semblables à celles données par les auteurs, ainsi que le spectre infra-rouge. Ceci confirmait donc notre méthode de préparation de l'hypobromite de ter-butyle brut.

Par la même méthode, en remplaçant l'alcool ter-butylique par l'alcool ter-amylique nous avons préparé l'hypobromite de ter-amyle. Le réactif semblant beaucoup plus instable que l'hypobromite de ter-butyle, nous ne l'avons pas purifié, mais utilisé lui aussi à l'état brut, et pour un très petit nombre de synthèses.

A l'aide de cet hypobromite de ter-butyle nous avons effectué un grand nombre de réactions d'alcoxybromuration sur différents corps éthyléniques en utilisant des alcools variés. Dans tous les cas, c'est uniquement l'éther bromé qui nous a intéressé.

Dans le premier chapitre nous exposerons les différentes réactions d'additions réalisées sur le cyclohexène. Ces réactions nous ont permis de préciser les meilleures conditions réactionnelles ainsi que les sous-produits formés.

Dans le second chapitre, nous décrirons divers éthers bromés préparés à partir d'un certain nombre de corps éthyléniques.

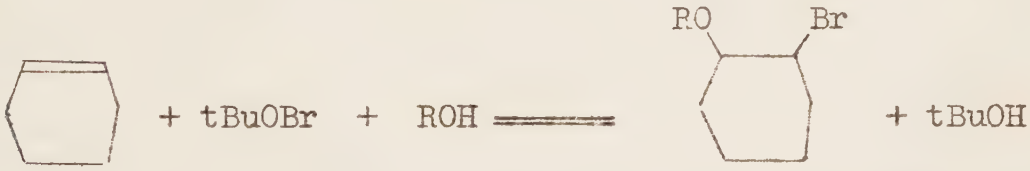
Enfin, dans le troisième chapitre nous exposerons différentes synthèses réalisées à partir des éthers-bromés.

C H A P I T R E I

REACTIONS D'ALCOXYBROMURATION SUR LE CYCLOHEXENE.

Partant du cyclohexene, nous avons préparé une série d'éthers bromés par la réaction d'alcoxybromuration avec des alcools courants et aussi quelques corps possédant une fonction alcool ou éventuellement un hydrogène mobile.

La réaction aboutissant à ces éthers peut s'écrire :

(1) 

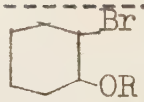
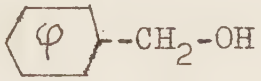
Dans certains cas le produit brut de la réaction est un mélange complexe ; il en est ainsi pour l'alcool allylique, le méthyle-2-butyne-3-ol2, et le nitroéthane. Nous reviendrons sur la complexité de la réaction avec l'alcool allylique au chapitre suivant. Dans d'autres cas la réaction ne donne aucun résultat. C'est le cas quand on prend le phénol, l'éthanolamine et la cyanhydrine de l'acétone.

Nous avons rassemblé dans le tableau I tous les résultats obtenus. La première colonne indique les corps R-OH utilisés, la seconde indique si l'on a ou non utilisé

un solvant autre que le corps R-OH et la troisième donne le rendement de la réaction. Les rendements sont calculés par rapport à la quantité de cyclohexène mis en jeu. Le signe "+" précédant un rendement indique que nous n'avons pas trouvé ce produit décrit dans la littérature. Dans tous les tableaux qui vont suivre il aura la même signification.

Le produit obtenu est toujours un éther du bromo-2-cyclohexanol.

TABLEAU I

R-OH	Solvant	Rendement en 
CH_3-OH	------	67%
CH_3-CH_2-OH	------	63%
CH_3-CH_2-CH_2-OH	------	76%
CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH	------	+ 45%
CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH	------	+ 45%
	éther	+ 66%
CH_3-CH(CH_3)-OH	------	+ 60%
CH_3-CH_2-CH(CH_3)-OH	------	+ 85%
CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-OH	------	+ 84%
		+ 40%
CH_3-C(CH_3)$_2$-OH	------	+ 35% (note 2)
CH_3-CH_2-C(CH_3)$_2$-OH	------	+ 15% (note 3)
CH_2OH-CH_2-OH	------	+ 30% (note 1)
CH_2Cl-CH_2-OH	------	+ 60%
C_2H_5O-CH_2-CH_2-OH	éther	+ 41%
C_4H_9O-CO-CH_2-OH	éther	+ 15%
CH≡C-CH_2-OH	------	+ 15%

C_2H_5O-CO-CH-OH CH_3	éther	+ 12%
CH_3-C-OH O	-----	40% (note 4)

note 1 nous n'avons pu obtenir le mono-éther du glycol à une pureté supérieure à 90% (dosé à la chromatographie en phase vapeur : CPV).

note 2 le dérivé ter-butoxylé reste souillé, même après plusieurs tours de distillation, par le dibromo 1, 2 cyclohexane. Nous avons éliminé ce dernier en traitant à ébullition le produit distillé par de la potasse alcoolique.

note 3 pour la réaction avec l'alcool ter-amylique nous avons préparé et utilisé l'hypobromite de ter-amyle.

note 4 lorsqu'on ajoute l'hypobromite de ter-butyle au cyclohexène dissout dans l'acide acétique, on obtient, par une réaction d'acétoxybromuration, l'ester acétique du bromo-2-cyclohexanol.

A - ECHANGES D'ALCOOLS.

Parmi les alcools simples, on peut voir d'après le tableau I que les alcools tertiaires donnent de mauvais rendements en éthers bromés. Nous admettons que ces mau-

vais rendements sont dus à l'effet stérique. Un alcool tertiaire est effectivement plus encombrant qu'un alcool primaire ; il apparaît difficile à un ion tel que $(CH_3)_3CO^-$ ou à une molécule $(CH_3)_3COH$ d'approcher de l'ion bromonium. On pourrait citer de nombreux cas analogues d'empêchement stérique : lenteur de l'estérification des alcools tertiaires, impossibilité de la substitution nucléophile entre un halogénure d'alcoyle quelconque et le ter-amylate de sodium.

Dans un autre ordre d'idées, nous avons voulu étudier la différence de réactivité entre le méthanol et l'éthanol. Nous avons donc ajouté l'hypobromite de ter-butyle sur le cyclohéxène en présence d'un mélange de ces deux alcools en proportions variables. Pour chacun des mélanges expérimentés, on détermine (par CPV) le rapport de la quantité de bromo méthoxycyclohexane à celle de bromo éthoxycyclohexane . Si on porte sur un graphique ce rapport en ordonnées, et le rapport correspondant (en moles) pour les alcools dans le solvant, les points obtenus sont pratiquement alignés (voir figure 1). On voit immédiatement que l'éther méthylique se forme plus facilement que l'éther éthylique. En effet, pour des quantités égales des deux alcools, on obtient 1,3 fois plus d'éther méthylique. De plus, si on veut avoir des quantités égales des deux

éthers, il faut prendre un mélange contenant 1,5 fois plus d'éthanol que de méthanol.

Ceci peut s'expliquer soit par la différence d'encombrement stérique entre les deux alcools, soit par leur différence de polarité. Il nous parait difficile de conclure. Nous retrouverons un cas analogue dans la suite.

B - LES SOUS-PRODUITS DE LA REACTION.

L'analyse par CPV du produit brut, obtenu lors de l'addition de l'hypobromite de ter-butyle sur le cyclohexène en milieu éthanolique indique la présence de sous-produits à côté du bromo-2-éthoxy-1-cyclohexane (voir figure 2). Au cours de toutes nos réactions d'addition sur n'importe lequel des carbures ethyléniques il se forme des sous-produits en quantités variables et il est permis de penser que ce sont presque toujours les mêmes dérivés. Nous avons précisé leur nature dans le cas du cyclohexène.

a) Le bromo-2-cyclohexanol

Le premier produit sur le chromatogramme a été isolé par distillation avec une colonne à bande tournante. Les constantes physiques du liquide obtenu correspondent à celles du transbromo-2-cyclohexanol (52). A partir de ce corps nous avons préparé un dinitro-3,5-benzoate et un

p.bromo-benzène sulfonate ; les points de fusion sont en accord avec ceux des dérivés du même alcool (31) (54).

On pouvait admettre que la formation du bromo-2-cyclohexanol au cours de l'addition de l'hypobromite de terbutyle était due à l'eau entraînée par l'hypobromite lors de sa décantation, ou à l'eau contenue dans l'alcool à 95° utilisée comme solvant.

Nous avons essayé de sécher l'hypobromite de ter-butyle brut sur du sulfate de sodium ou sur du chlorure de calcium. Le pourcentage de bromo-2-cyclohexanol diminue alors très faiblement, mais les autres sous-produits augmentent dans de grandes proportions ce qui est peu explicable. Le séchage de l'hypobromite brut ne semble donc pas intéressant.

Pour étudier l'influence de l'eau dans l'alcool, nous avons expérimenté différents mélanges hydroalcooliques jusqu'à la limite d'homogénéité du mélange réactionnel. Dans le cas de l'alcool absolu on obtient seulement des traces de bromocyclohexanol, tandis que pour un mélange hydroalcoolique contenant 20% d'eau on obtient 44% de rendement (calculé par rapport au cyclohexène) en bromo éther et 36% en bromo cyclohexanol. Les courbes de la figure 3 ont été obtenues en portant en abscisses les pourcentages d'alcool des mélanges hydroalcooliques, et en

ordonnées, les rendements d'une part en bromo cyclohexanol et, d'autre part, en bromo éthoxycyclohexane. Dans ces conditions les autres sous-produits varient peu. On voit ainsi l'intérêt que l'on a à utiliser un solvant aussi anhydre que possible pour obtenir l'éther bromé.

b) Le dibromo-1-2-cyclohexane.

Le troisième sous-produit sur le chromatogramme est le dibromo-1,2-cyclohexane. Nous ne l'avons pas séparé dans le cas de cette réaction en raison de la faible quantité obtenue et du point d'ébullition proche de celui du bromo-2-éthoxy-1-cyclohexane. Par contre, dans d'autres réactions analogues où il se formait en plus grandes quantités nous l'avons isolé pur, avec des constantes en accord avec celles de la littérature (1). Dans le cas étudié l'addition de dibromo-1- 2-cyclohexane pur au mélange initial contenant le bromo-2-éthoxy-1-cyclohexane donne un chromatogramme où seul le troisième pic a augmenté.

Ce dibromo-1,2-cyclohexane peut se former par action sur l'ion bromonium d'ions Br^-, entraînés par l'hypobromite de ter-butyle lors de sa décantation, provenant d'un excès de bromure de sodium. Nous avons voulu voir si le lavage de l'hypobromite par de l'eau suffisait à les éliminer. Mais les résultats obtenus nous ont montré l'inefficacité de cette opération.

La solution d'hypobromite de sodium étant obtenue en ajoutant du bromure de sodium à la solution d'hypochlorite de sodium, il pouvait être intéressant d'étudier l'influence d'un excès de bromure par rapport à l'hypochlorite. Si l'excès de bromure est de 50%, on obtient 1,3 fois plus de dibromo cyclohexane que de bromo-ethoxy-cyclohexane sans que les autres sous-produits varient. Ainsi pour éviter au maximum l'obtention du dérivé dibromé, on prépare l'hypobromite de ter-butyle en ajoutant la quantité exacte de bromure de sodium à la solution d'hypochlorite de sodium préalablement titrée.

c) Le bromo-2-chloro-1-cyclohexane .

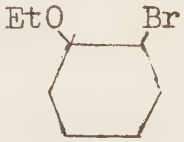
Le second produit du chromatogramme a été séparé par distillation soignée. Peu stable, il se colore rapidement en brun. Cependant, nous avons pu faire son analyse qui correspondait à peu près au bromo-2-chloro-1-cyclohexane. Le spectre infra-rouge du produit isolé est analogue à celui donné pour le dérivé trans (22).

La formation de ce dérivé pouvait être due au fait que l'hypobromite de ter-butyle en décantant avait la possibilité d'entraîner des ions Cl^- provenant du chlorure de sodium formé lors de la préparation de l'hypobromite de sodium. Le lavage à l'eau de l'hypobromite de ter-butyle brut a été sans effet pour éliminer ces ions Cl^- de même qu'il est sans effet pour éliminer les ions Br^- .

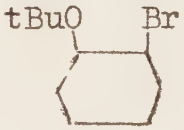
d) Le bromo-2-ter-butoxy-1-cyclohexane.

L'identification du quatrième sous-produit, non isolé par distillation, a été réalisée en ajoutant au mélange initial du bromo-2-ter-butoxy-1-cyclohexane préparé par ailleurs. Dans ces conditions le passage à la CPV sur deux colonnes à phases stationnaires différentes (caoutchouc de silicone et succinate de diethylène glycol) a donné le même résultat, c'est-à-dire l'augmentation du quatrième pic.

La formation du bromo-2-ter-butoxy-1-cyclohexane est due au fait que l'alcool ter-butylique formé dans le milieu réactionnel lors de la réaction entre en concurrence avec l'alcool éthylique (réaction 3).

(2) + tBuOBr + EtOH ═══ 

+ tBuOH

(3) + tBuOBr ═══ 

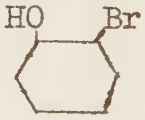
L'augmentation de la quantité d'alcool éthylique mis en jeu a pour effet de réduire la formation du dérivé terbutoxylé dans de notables proportions. En effet, si le rapport du nombre de molécules d'alcool éthylique au nombre de molécules de cyclohexène est de 1,5/1 on obtient de 20 à 30% de bromo-2-ter-butoxy-1-cyclohexane ; mais pour un rapport de 5/1 on n'en obtient plus que 5%.

La réaction d'alcoxybromuration sur le cyclohexène en milieu éthanolique nous a conduit à un seul bromo éther. Il pouvait être l'un des dérivés cis ou trans. L'étude précédente portant sur les sous-produits de la réaction montre que le bromo-2-cyclohexanol, le dibromo-1-,2-cyclohexane et le bromo-2-chloro-1-cyclohexane sont obtenus dans la forme trans. Il est permis de penser que le bromo-2-éthoxy-1-cyclohexane, et tous les autres éthers obtenus par cette réaction, sont les éthers du trans bromo-2-cyclohexanol. Certaines réactions de ces éthers bromés confirmeront cette configuration (voir chapitre IV) qui est d'ailleurs conforme aux réactions habituelles d'additions polaires.

e) Autre réaction secondaire.

En effectuant la réaction d'alcoxybromuration avec le benzhydrol comme alcool nous n'avons pas obtenu l'éther bromé attendu, mais nous avons noté une réaction anormale.

En effet, la réaction obtenue a été la suivante :

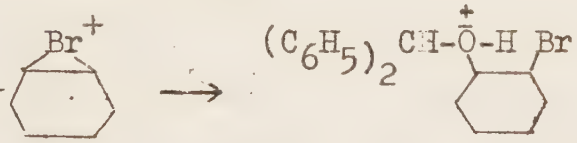
(4) $2\ (C_6H_5)_2CH\text{-}OH$ + + $tBuOBr \longrightarrow tBuOH$ + 

+ $(C_6H_5)_2CH\text{-}O\text{-}CH(C_6H_5)_2$

L'analyse et le point de fusion de l'éther dibenzhydrilique sont corrects et le bromo cyclohexanol a été caractérisé par ses constantes physiques et son dinitro -3,5-benzoate.

De même en utilisant le propylène et l'isobutylène comme oléfines nous avons caractérisé l'éther dibenzhydrilique.

La formation de cet éther s'explique en considérant l'oxonium formé au cours de l'addition de l'hypobromite de ter-butyle (réaction 5).

(5) $(C_6H_5)_2CH\text{-}OH$ + 

Celui-ci peut soit perdre un proton comme il a été vu, soit c'est le cas ici, perdre le carbonium $(C_6H_5)_2CH^+$ dont la relative stabilité est connue. Ce carbonium se fixe alors sur une autre molécule de benzhydrol pour donner naissance à l'éther dibenzhydrilique.

Une réaction de ce type a été rencontrée une autre fois lorsque l'alcool utilisé avec le cyclohexène est l'alcool benzylique : nous avons constaté la présence de 10 à 15% d'éther dibenzylique que nous avons isolé et caractérisé par ses constantes physiques.

C - CONDITIONS DE LA REACTION.

Lorsqu'on désire obtenir un éther bromé correspondant à un alcool courant on peut utiliser cet alcool à la fois comme solvant et comme réactif ; mais pour certains alcools cette méthode peut être trop onéreuse. On utilise alors un solvant. Il était intéressant de connaître le meilleur, et ensuite les proportions optima d'alcool et de solvant pour obtenir le produit désiré avec un minimum de produit secondaire.

Nous avons essayé le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, l'éther, l'éther de pétrole, le pentane, en conservant toujours une concentration initiale identique. L'éther, le pentane et l'éther de pétrole semblent donner les meilleurs résultats. Par contre l'utilisation du chloroforme et du tétrachlorure de carbone provoque une augmentation notable du bromo-2-chloro-1-cyclohexane et du dibromo-1,2-cyclohexane. Ces deux derniers solvants doivent donc être écartés. Nous avons repris ces essais en dissolvant l'hypobromite de ter-butyle dans les cinq solvants cités plus hautpour l'ajouter en solution au milieu réactionnel. Dans ces conditions ce sont tous les sous-produits qui augmentent. Il y a donc intérêt à ajouter l'hypobromite de ter-butyle brut au mélange réactionnel.

Nous avons déjà vu à propos du bromo-2-ter-butoxy-1-cyclohexane l'influence de la quantité d'alcool. De même tous les autres sous-produits sauf le dérivé bromochloré voient leur importance diminuer lorsque la concentration en alcool augmente (voir figure 4). Par contre une quantité trop importante de solvant mise en jeu semble favoriser la formation de ces sous-produits.

De même la température joue un rôle important. En effet, pour une température voisine de zéro degré, la quantité de sous-produits demeure faible, mais augmente rapidement quand la température dépasse 10°.

fig. 1

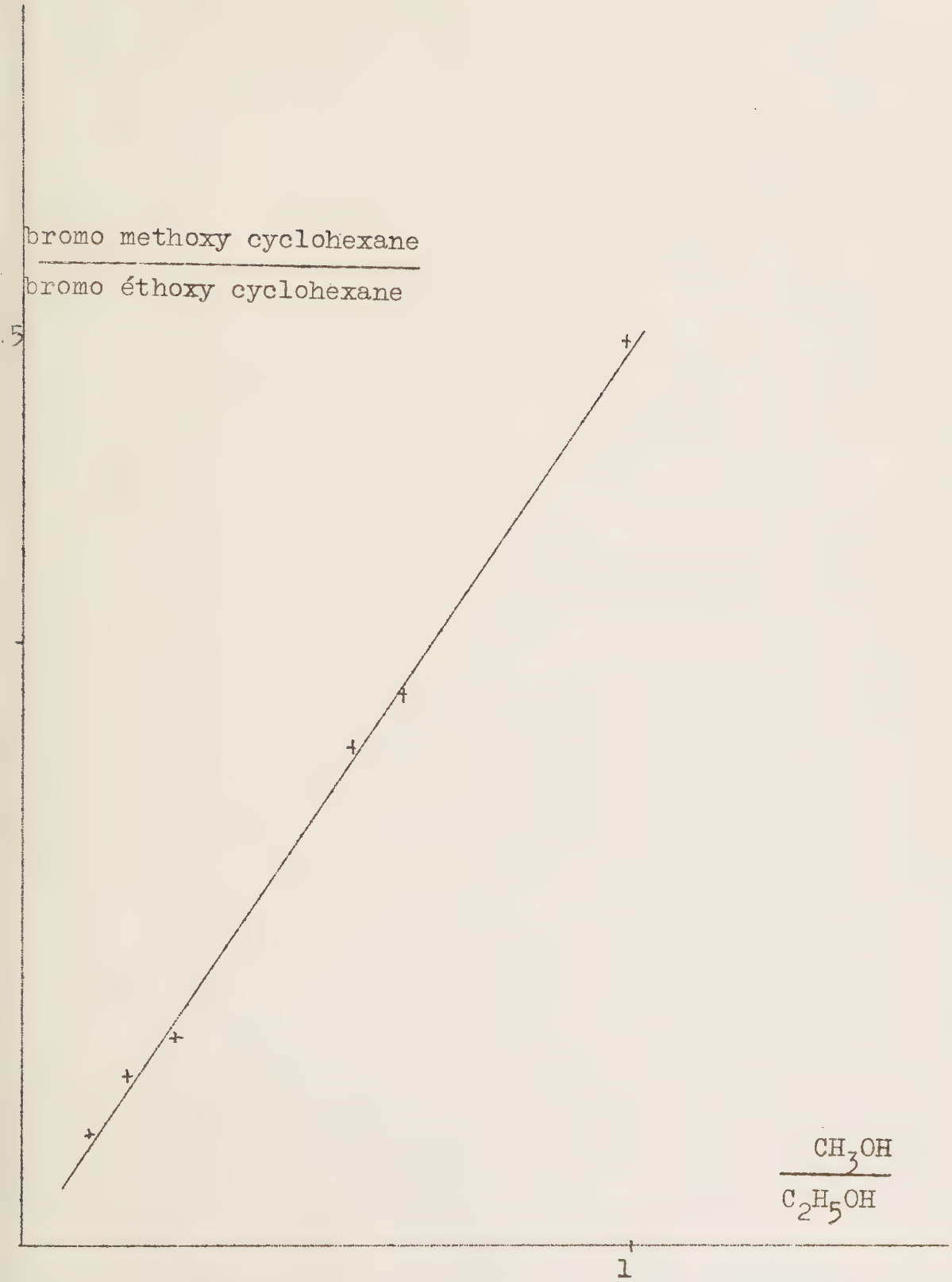

bromo methoxy cyclohexane
bromo éthoxy cyclohexane
.5
1
$\frac{CH_3OH}{C_2H_5OH}$

fig. 2

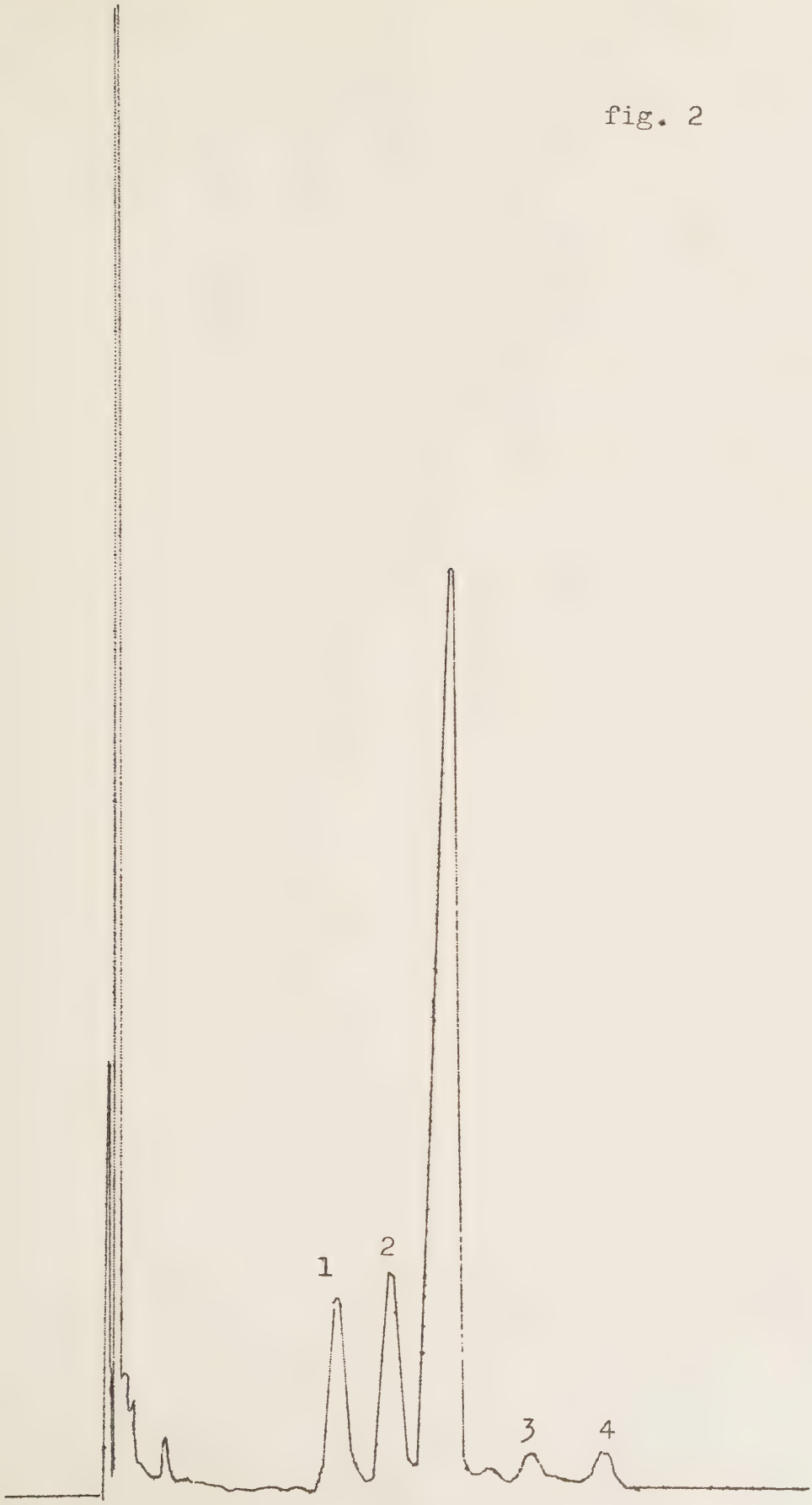


fig. 3

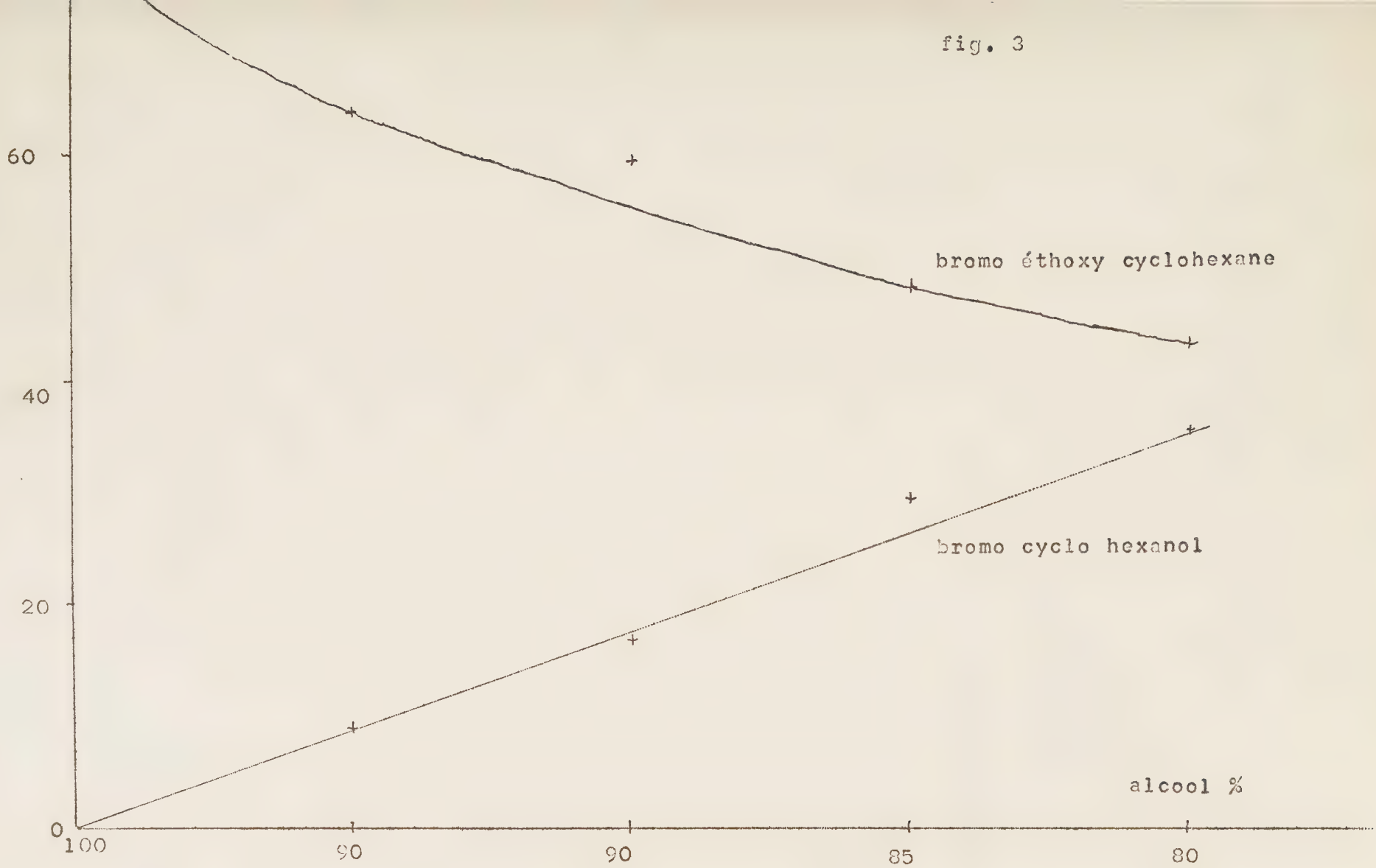
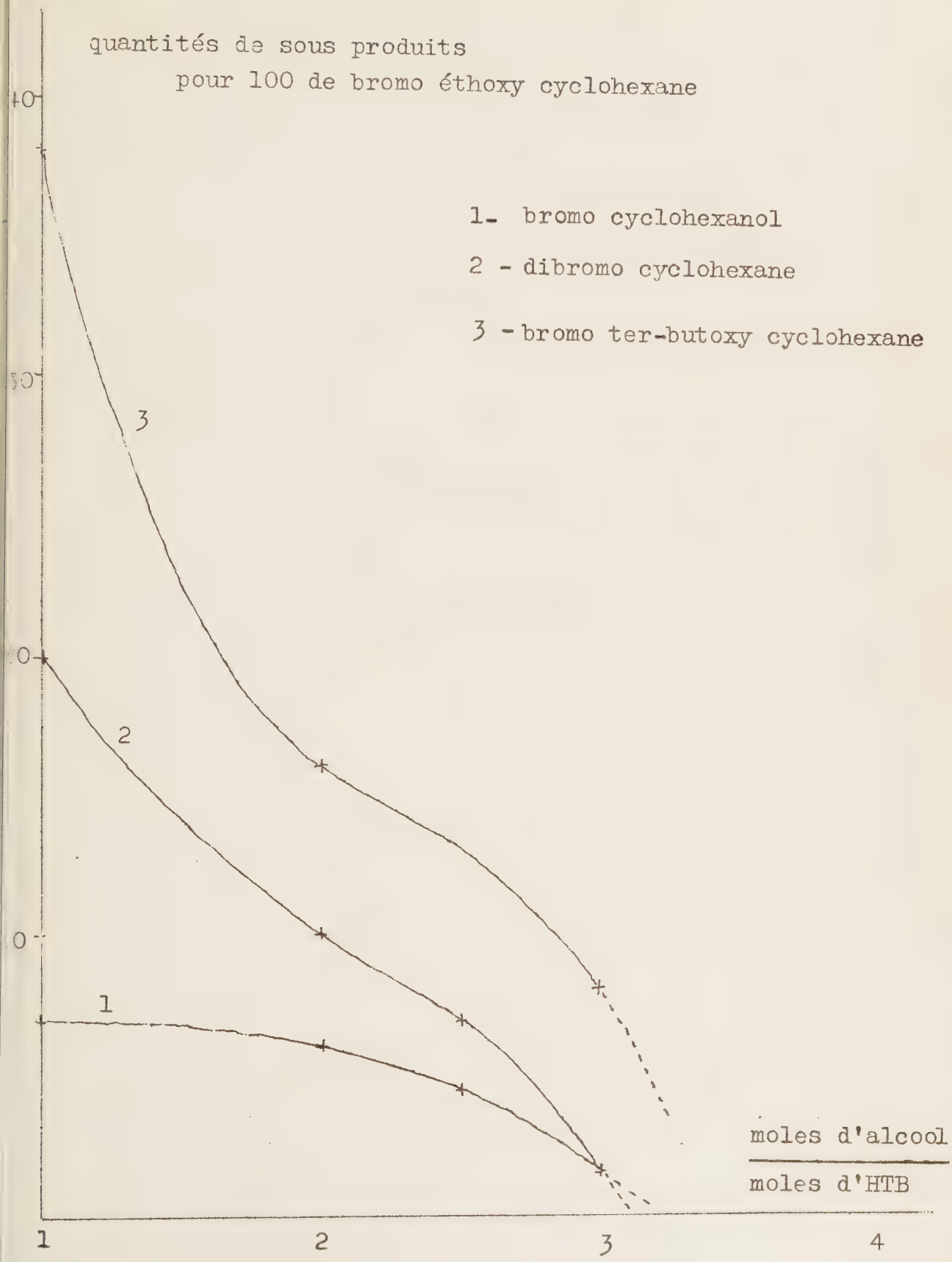

60
40
20
0
bromo éthoxy cyclohexane
bromo cyclo hexanol
alcool %
100
90
90
85
80

fig. 4


quantités de sous produits
pour 100 de bromo éthoxy cyclohexane
1- bromo cyclohexanol
2 - dibromo cyclohexane
3 - bromo ter-butoxy cyclohexane
3
2
1
moles d'alcool
moles d'HTB
1
2
3
4

C H A P I T R E II

Dans ce chapitre nous exposons les réactions d'alcoxybromuration réalisées sur un certain nombre de corps éthyléniques, tels que des carbures, des alcools, et des esters.

A - CARBURES CYCLIQUES

Dans un premier tableau nous donnons les résultats obtenus à partir de carbures cycliques utilisés, autres que le cyclohexène.

Nous avons essayé l'addition de l'hypobromite sur le cyclooctène en milieu méthanolique et éthanolique. Ces deux réactions ne nous ont pas permis de tirer des conclusions valables. Les distillations des produits obtenus se font sans palier bien net, et la CPV indique la présence d'un mélange de produits. Nous pensons que ce résultat est dû à des réactions transannulaires.

Le cyclododécene nous a donné les résultats encore moins intéressants puisque le produit brut est indistillable.

TABLEAU I

Carbures	Alcools	Produits obtenus	R^{ts}
Cyclopentène	CH_3-OH	Chloro-2-méthoxy-1-cyclopentane (note1)	+ 40%
	CH_3-OH	Bromo-2-méthoxy-1-cyclopentane	+ 35%
	C_2H_5-OH	Bromo-2-éthoxy-1-cyclopentane	+ 35%
Cycloheptène	CH_3OH	Bromo-2-méthoxy-1-cyclo heptane	+ 51%

note 1 le chloro-2-méthoxy-1-cyclopentane a été préparé par action de l'hypochlorite de ter-butyle sur le cyclopentène dans le méthanol.

Seuls les carbures cycliques en C_5 ou C_7 nous conduisent au résultat attendu, mais avec des rendements sensiblement plus faibles que pour le cyclohexène.

B - CARBURES ET CORPS ETHYLENIQUES DIVERS.

Dans cette seconde partie nous donnons les réactions d'alcoxybromuration réalisées d'une part à partir de quelques carbures éthyléniques acycliques, et d'autre part, à partir de corps éthyléniques divers, à l'exception

des alcools éthyléniques que nous étudierons dans la troisième partie.

I) Carbures éthyléniques.

Les réactions ayant trait aux carbures éthyléniques sont rassemblées dans le tableau II où sont portés les carbures utilisés, les alcools, le solvant s'il y a lieu, et les produits obtenus avec les rendements.

TABLEAU II

Carbures	Alcools	Solvants	Produits obtenus	Rts
$CH_2{=}{=}CH_2$	$CH_3{-}CH_2{-}OH$	--	$CH_2Br{-}CH_2OC_2H_5$	23%
$CH_3{-}CH{=}{=}CH_2$	$CH_3{-}CH_2{-}OH$	--	$CH_2Br{-}CH(CH_3){-}OC_2H_5$	56%
	$CH_2OH{-}CH_2OH$	Ether	$CH_2Br{-}CH(CH_3){-}OCH_2{-}CH_2OH$	+ 23%
	$CH_2Cl{-}CH_2{-}OH$	---	$CH_2Br{-}CH(CH_3){-}OCH_2{-}CH_2Cl$	+ 57%
	$HCOOCH_2{-}CH_2{-}OH$	$CHCl_3$	$CH_2Br{-}CH(CH_3){-}OCH_2CH_2OCOH$	+ 18%
	$C_4H_9OCO{-}CH_2{-}OH$	---	$CH_2Br{-}CH(CH_3){-}OCH_2COOC_4H_9$	+ 27%

suite du tableau II

$CH_3-CH=CH_2$	$C_2H_5OCO-CH(CH_3)-OH$	$CHCl_3$	$CH_2Br-CH(CH_3)-OCH(CH_3)-COOC_2H_5$	+ 15%
	" " "	éther	" " " " "	+ 32%
	$CH_3OCO-CH_2-SH$	éther	$CH_2Br-CH(CH_3)-S-CH_2COOCH_3$	+ 20%
$CH_3-C(CH_3)=CH_2$	CH_3-OH	----	$CH_2Br-C(CH_3)_2-O-CH_3$	+ 53%
	C_2H_5-OH	----	$CH_2Br-C(CH_3)-O-C_2H_5$	+ 48%
	$CH\equiv C-CH_2-OH$	éther	$CH_2Br-C(CH_3)-O-CH_2-C\equiv CH$	+ 50%
	$(CH_3)_3C-OH$	éther	$CH_2Br-C(CH_3)-O-C(CH_3)_3$	+ 24%

$CH_3-C(CH_3)=CH_2$	$(CH_3)_3C-OH$	$CHCl_3$	$CH_2Br-C(CH_3)_2-O-C(CH_3)_3$	+ 20%
	$C_6H_5-CH_2-OH$	-----	$CH_2Br-C(CH_3)_2-O-CH_2-C_6H_5$	+ 88%
	CH_2OH-CH_2-OH	éther	$CH_2Br-C(CH_3)_2-O-CH_2-CH_2OH$	+ 13%
			$CH_2Br-C(CH_3)_2-O-CH_2-CH_2-O-C(CH_3)_2-CH_2Br$	+ 12%
				25%
	CH_2Cl-CH_2-OH	éther	$CH_2Br-C(CH_3)_2-O-CH_2-CH_2Cl$	+ 30%
	$C_2H_5OCO-CH(CH_3)-CH_2OH$	éther	$CH_2Br-C(CH_3)_2-O-CH(CH_3)-COOC_2H_5$	+ 35%
$C_6H_5-CH=CH_2$	C_2H_5-OH	-----	$CH_2Br-CH(C_6H_5)-O-C_2H_5$	70%

a) éthers glycoliques

Si on utilise l'éthylène glycol comme alcool, on peut envisager la formation d'un diéther dibromé $R-O-CH_2-CH_2-O-R$. Cependant la réaction effectuée sur le propylène en prenant un excès de glycol ne donne pas ce corps en quantités appréciables. Pour l'obtenir en partant de l'isobutylène nous nous sommes placés dans des conditions spéciales : au mélange réactionnel constitué d'une mole de glycol dans l'éther nous avons ajouté deux moles d'hypobromite de ter-butyle. Comme on le voit, même dans ces conditions, le rendement en diéther reste faible, nous avons obtenu plus de monoéther.

Dans le cas du propylène nous avons eu quelques difficultés à obtenir pur le monoéther du glycol

$$CH_2-Br-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-O-CH_2CH_2OH$$

La distillation ne permettait pas en effet de séparer l'éther bromé et le glycol. Un lavage à l'eau ne convenait pas car le monoéther y était partiellement soluble. Nous avons réussi la séparation par extraction fractionnée dans le benzène, le glycol y étant insoluble.

Pour préparer l'éther du glycol nous avons aussi essayé de passer par l'intermédiaire du mono formiate du glycol. Nous avons obtenu l'éther correspondant, mais le passage du formiate à l'alcool par hydrolyse ne nous a pas conduit à des résultats satisfaisants.

b) Carbures éthylèniques simples

Lorsqu'on utilise un carbure gazeux tel que le propylène, nous ne calculons pas la quantité de carbure mis en jeu puisque nous opérons par barbotage pendant qu'on ajoute l'hypobromite de ter-butyle. Les rendements des réactions sont donc calculés par rapport à la quantité d'hypobromite ajouté.

Le tableau II permet de comparer les rendements obtenus avec le propylène et l'isobutylène. Il est difficile de faire intervenir l'éthylène dans cette comparaison puisque nous n'avons réalisé qu'une réaction sur cette oléfine. La double liaison de l'isobutylène portant deux groupements méthyles a un caractère nucléophile plus marqué que celle du propylène, la réaction d'addition électrophile devrait être plus aisée. Mais l'expérience montre que pour un même alcool les rendements obtenus sont, dans tous les cas, inférieurs à ceux obtenus avec le propylène.

On peut remarquer sur ce même tableau que l'atome de brome se trouve fixé sur le carbone le moins substitué. Pour les carbures cités, on obtient donc toujours un brome fixé en bout de chaîne. Ceci est conforme à la règle de Markovnikof interprétée par les effets électroniques : un ion positif, ici le "cation brome" , se fixe sur le carbone le moins substitué (en passant par l'intermédiaire de l'ion bromomium).

II - Sur la réactivité des doubles liaisons

Nous avons effectué la réaction d'alcoxybromuration sur des corps non saturés tels que l'éther éthylvinylique et des esters ethyléniques. Les résultats obtenus se trouvent rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III

Produits de départ	alcools	solvant	Produits obtenus	ts R--
$CH_2{=}CH{-}O{-}C_2H_5$	$C_2H_5{-}OH$	------	$CH_2Br{-}CH{-}(OC_2H_5)_2$	58%
	" "	------	$CH_2Cl{-}CH{-}(OC_2H_5)_2$ (NOTE 1)	35%
$CH_2{=}CH{-}COOC_2H_5$	$CH_3{-}OH$	------	$CH_2Br{-}CH(OCH_3){-}COOC_2H_5$	+ 40%
	$C_2H_5{-}OH$	-----	$CH_2Br{-}CH(OC_2H_5){-}COOC_2H_5$	traces
$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl$	$C_2H_5{-}OH$	-----	$CH_2Br{-}CH(OC_2H_5){-}CH_2Cl$	+ 50%
$CH_2{=}CH{-}CH_2Br$	$C_2H_5{-}OH$	-----	$CH_2Br{-}CH(OC_2H_5){-}CH_2Br$	60%
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}OCOCH_3$ (Note 2)	$CH_2Cl{-}CH_2{-}OH$	-----	$CH_2Br{-}CH(OCH_2{-}CH_2Cl){-}CH_2OCOCH_3$	+ 40%

suite du Tableau III

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}OCOCH_3$	$HCOOCH_2{-}CH_2{-}OH$	$CHCl_3$	$CH_2Br{-}CH(OCH_2CH_2OCOH){-}CH_2OCOCH_3$	+ 20%
	$C_4H_9OCO{-}CH_2{-}OH$	$CHCl_3$	$CH_2Br{-}CH(OCH_2COOC_4H_9){-}CH_2OCOCH_3$	+ 13%
	$C_2H_5OCO{-}CH(CH_3){-}OH$	$CHCl_3$	$CH_2Br{-}CH(OCH(CH_3){-}COOC_2H_5){-}CH_2OCOCH_3$	+ 20%

note 1 - l'acétal diéthylique du chloracétaldéhyde a été préparé à l'aide de l'hypochlorite de ter-butyle.

note 2 - les résultats que nous donnons avec l'acétate d'allyle s'entendent pour des produits d'une pureté de l'ordre de 90%. En effet, la distillation n'a pas abouti à une meilleure séparation.

CAS PARTICULIER DE L'ACRYLATE D'ETHYLE

La réaction d'alcoxybromuration sur l'acrylate d'éthyle a été réalisée dans le but de simplifier la synthèse de la sérine $CH_2OH-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}H-COOH$. On passe généralement par le bromo-2-méthoxy-3-propionate d'éthyle.

$$\underset{(I)}{CH_2{=}{=}CH-COOC_2H_5} + Br_2 \;\text{======}\; \underset{(II)}{CH_2Br-CHBr-COOC_2H_5}$$

$$CH_2Br-CHBr-COOC_2H_5 + CH_3ONa \;\text{===}\; \underset{(III)}{CH_3O-CH_2-CHBr-COOC_2H_5} + NaBr$$

$$CH_3O-CH_2-CHBr-COOC_2H_5 + NH_3 \;\text{===}\; CH_3O-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}H-CO.NH_2 + HBr$$

$$CH_3O-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}H-CO\,NH_2 \;\underline{\underline{\text{hydrolyse}}}\; CH_2OH-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}H-COOH \;\text{(sérine)}$$

Nous avons ajouté l'hypobromite de ter-butyle sur l'acrylate d'éthyle en milieu méthanolique. Mais dans

les conditions habituelles de températures, c'est-à-dire au voisinage de 0° la réaction ne se fait pas. Par contre à la température ambiante, l'hypobromite réagit lentement pour donner le bromo-3-méthoxy-2-propionate d'éthyle (IV). Nous avons essayé la réaction en milieu éthanolique, mais même à la température ambiante nous n'avons obtenu aucun résultat. On voit donc ici, une nouvelle fois, la différence de réactivité entre le méthanol et l'éthanol. La lenteur de la réaction de méthoxybromuration, et la lenteur plus grande encore de la réaction d'éthoxybromuration sont évidemment dues à l'appauvrissement en électrons de la double liaison conjuguée avec une fonction ester.

Le produit obtenu par addition de l'hypobromite de ter-butyle a été analysé par la CPV. Nous avons préparé le produit III à des fins de comparaison par la réaction du méthanolate de sodium sur le dibromopropionate d'éthyle. On remarque alors que les deux esters préparés par les deux méthodes indiquées sont différents, l'ester α bromé ayant un temps de rétention plus faible que l'ester préparé par la réaction d'alcoxybromuration. De plus, celui-ci est une impureté (de l'ordre de 2%) du produit III et inversement nous retrouvons ce dernier ester comme impureté (de l'ordre de 5%) du premier préparé par action de l'hypobromite

sur l'acrylate d'éthyle. Enfin un mélange en parties égales des deux esters donne deux pics d'égale importance.

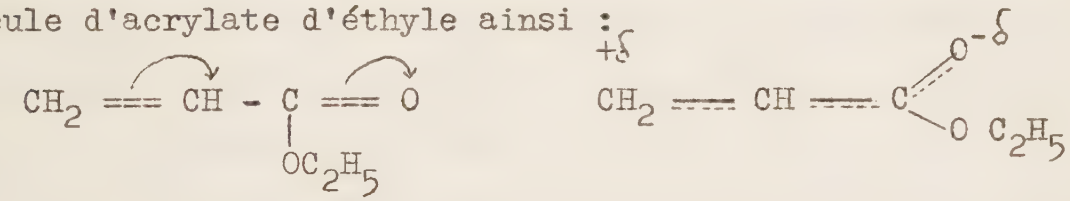
Nous attribuons au corps obtenu par méthoxybromuration de l'acrylate d'éthyle la structure du bromo-3-méthoxy-2-propionate d'éthyle, ce qui est normal. L'indice de saponification est, en effet, de 534 pour 530 théoriques.

Nous avons déterminé les spectres infra-rouge des deux méthoxybromopropionates d'éthyle. Ils présentent de nombreuses similitudes mais sont néanmoins différents. La bande de carbonyle est placée à 1.742^{cm-1} pour le dérivé β bromé, à 1.745^{cm-1} pour le dérivé α bromé. On trouve pour les deux esters des bandes à 680^{cm-1} probablement dues à la vibration C—Br.

Les bandes de vibration des C—O des esters et des éthers sont difficiles à attribuer avec certitude. Les premières pourraient être situées vers les 1.200 - 1.150^{cm-1} (9) , les secondes, on l'a déjà vu, à $1.150-1.060^{cm-1}$. Ce sont des bandes fortes dans les deux cas. Or, on trouve pour le bromo-3-méthoxy-2-propionate d'éthyle des bandes à 1.205, 1.147, 1.124, 1.099^{cm-1} , et pour le bromo-2-méthoxy-3-propionate, des bandes à 1.212, 1.190, 1.143, 1.124, 1.094^{cm-1}. Le nombre des bandes dans les deux régions étudiées interdit de leur attribuer une vibration particulière.

La réaction d'alcoxybromuration de l'acrylate d'éthyle doit être rapprochée de l'addition de l'acide hypobromeux qui donne le bromo-3-hydroxy-2-propionate d'éthyle, $CH_2Br\text{-}CHOH\text{-}COOC_2H_5$, dérivé de la série de l'isosérine, $CH_2NH_2\text{-}CHOH\text{-}COOH$.

Ces deux réactions sont en contradiction avec les effets électroniques connus. Comme tous les esters et cetones α - β éthyléniques on peut représenter la molécule d'acrylate d'éthyle ainsi :

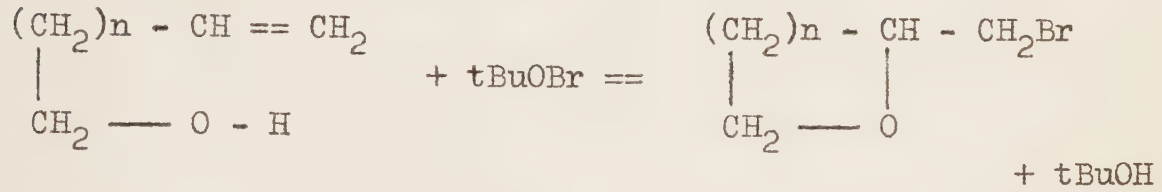


Le carbone 3 étant porteur d'une charge positive et le carbone 2 d'une charge négative. Le brome devrait donc se fixer sur l'atome 2 et le groupement méthoxy plus électronégatif sur le carbone 3. Or, nous avons vu que ce produit d'addition ne se forme qu'à l'état d'impureté, au cours de l'addition de l'hypobromite de ter-butyle sur l'acrylate d'éthyle dans le méthanol.

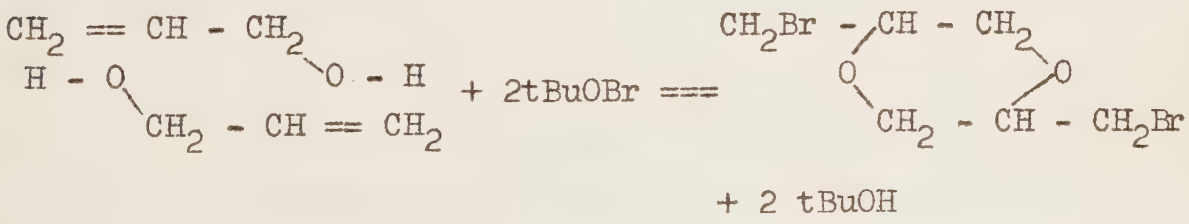
C - REACTIONS D'ALCOXYBROMURATION CYCLISANTES.

Nous avons étudié la réaction d'alcoxybromuration sur des alcools éthyléniques. Dans ces conditions la même molécule contient à la fois la double liaison éthylénique et la fonction alcool. Il était permis d'espérer une

une réaction de cyclisation où la fonction alcool d'une molécule réagirait sur la double liaison de cette même molécule :



Nous avons essayé la réaction avec le premier de la série (n = 0), l'alcool allylique. Mais même avec diverses conditions opératoires(la quantité d'alcool variant par rapport à l'hypobromite de ter-butyle quantité de solvant variable)nous n'avons pu obtenir aucun résultat. En effet, le produit brut de réaction est un mélange très complexe d'un grand nombre de produits. La distillation est demeurée inefficace. Pourtant, dans le cas de la réaction dans l'éther et en prenant soin d'ajouter deux molécules d'hypobromite de ter-butyle pour deux molécules d'alcool allylique nous avons pu isoler quelques grammes d'un produit correspondant à la réaction simultanée de deux molécules suivant le schéma ci-dessous :



donnant naissance au di (bromométhyl) 2,5-dioxane 1,4 cristallisé dont l'analyse est satisfaisante.

Nous en avons déterminé le spectre infra-rouge en solution dans le nujol. On note une bande à 1.126^{cm-1} et une à 1.099^{cm-1} certainement de la fonction éther, et une autre à 915^{cm-1} qu'il est probablement permis d'attribuer à l'hétérocycle à 6 atones.

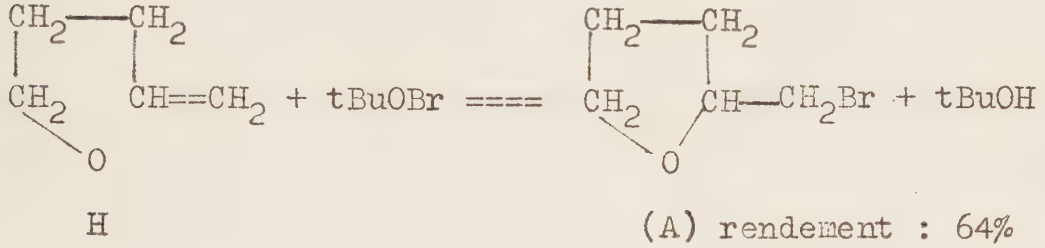
Nous avons étudié également la réaction avec l'allyloxyéthanol de formule $CH_2{=}{=}CH-CH_2-O-CH_2CH_2OH$, mais là encore nous n'avons pas obtenu la cyclisation désirée mais un mélange très complexe. La réaction est également négative avec un éther-alcool éthylénique dérivé du cyclohexène, dont nous donnerons la préparation au chapitre IV, le cyclohexène-2-yloxy-1-éthanol-2- $-OCH_2CH_2OH$.

D'une façon plus générale, nous avons étudié la réaction sur l'alcool allylique en milieu éthanolique toujours sans résultat. Par contre, si on protège la fonction alcool par estérification ou si on remplace l'hydroxyle par un atome de chlore ou de brome aucune réaction de cyclisation ne peut se produire, les réactions d'alcoxybromuration sont donc normales et les résultats sont indiqués dans le tableau III.

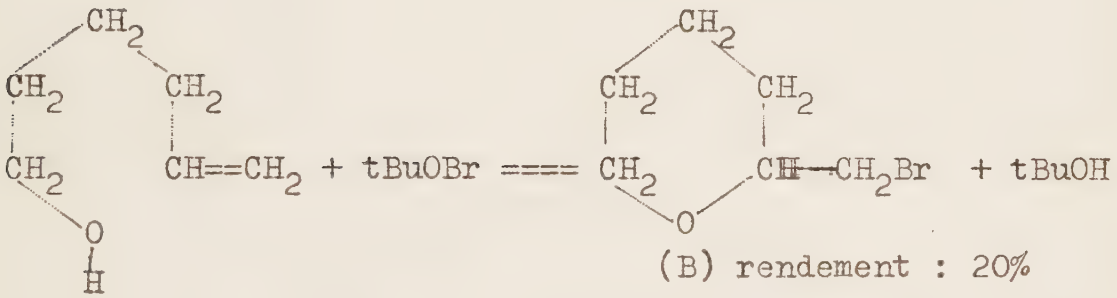
La réaction d'alcoxybromuration effectuée sur des alcools éthyléniques en vue d'obtenir une cyclisation

a donné des résultats positifs dans les deux seuls cas du pentène -1-ol-5 et de l'hexène -1-ol-6.

Les réactions obtenues dans ces deux cas sont :



(A) rendement : 64%



(B) rendement : 20%

Les constantes physiques trouvées pour les produits (A) et (B) sont en accord avec celles que donne la littérature (43) (39).

La réaction est probablement positive dans le cas du méthyl-heptènol , nous n'avons pas pu terminer l'identification du produit obtenu.

C H A P I T R E III

- - - - - - - - - - - - -

L'HYPOBROMITE DE TER-BUTYLE REACTIF BROMURANT.

Nous avons aussi étudié la réaction d'addition de l'hypobromite de ter-butyle sur des cétones éthyléniques en milieu éthanolique. Mais nous n'avons pu tirer aucun résultat clair de ces expériences. En effet, l'hypobromite de ter-butyle est aussi un réactif bromurant, de même que l'hypochlorite de ter-butyle est un réactif chlorurant, comme l'indiquent ANBAR et GINSBURG dans leur mise au point déjà citée.

Pour mettre en évidence le caractère bromurant de l'hypobromite de ter-butyle, et ainsi expliquer nos échecs avec les cétones éthyléniques, nous avons ajouté l'hypobromite de ter-butyle sur deux cétones dissoutes dans l'éther. Les résultats obtenus sont contenus dans le tableau suivant :

TABLEAU

Cétones	Solvant	Produits obtenus	Rts
Cyclohexanone	Ether	α bromo-cyclohexanone	22%
Acétophénone	Ether	α bromo-acétophénone	35%

L' α bromo-cyclohexanone a été caractérisée par ses constantes physiques en accord avec celle données dans la littérature (26). Instable, celle-ci perd une molécule d'acide bromhydrique pour donner la cyclohexènone. L' α bromo-acétophénone a été caractérisée par son point d'ébullition et son point de fusion.

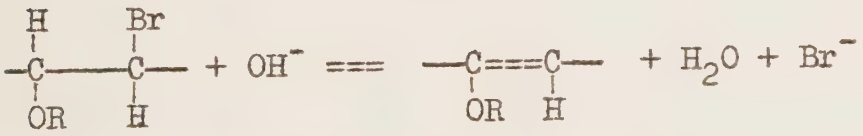
C H A P I T R E IV

REACTIONS DE SYNTHESE EFFECTUEES A PARTIR DES ETHERS BROMES

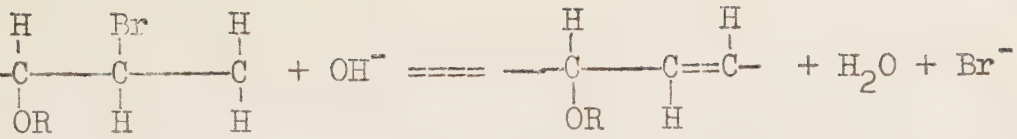
Partant des éthers bromés obtenus par la réaction d'alcoxybromuration, il était possible d'envisager des réactions de synthèse portant sur l'atome de brome. En elle même la préparation de ces éthers présente peu d'intérêt, sinon celui de préciser certains aspects de l'addition. L'hypochlorite de ter-butyle permet en effet, de préparer des chloro-éthers analogues. Mais on peut espérer pour les bromoéthers des réactions sur l'halogène plus faciles que pour les chloro-éthers. Nous allons donc voir si la réactivité des bromoéthers est effectivement intéressante.

A - REACTIONS D'ELIMINATION.

La première réaction que nous ayons envisagée est l'élimination d'acide bromhydrique qui peut s'effectuer à priori, de deux façons différentes :

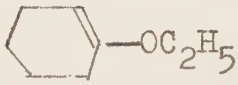


on obtient un éther vinylique.

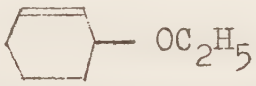
et 

on obtient un éther allylique.

Les éthers bromés obtenus à partir du cyclohexène ont été traités à ébullition par la potasse alcoolique pour obtenir par débromhydratation les éthers cyclohexèniques correspondants.

L'éthoxy-1-cyclohexène  a déjà été préparé par chauffage de la cyclohexanone avec du tétra-éthoxy silane $(C_2H_5O)_4$. Si en présence d'acide phosphorique (50). Ses constantes sont :

$E_{24} = 63,5^o$ $d_{20} = 0,9150$ $n_D^{20} = 1,4589$

L'éthoxy-3-cyclohexène  a été préparé par action de la potasse alcoolique sur le dibromo-1, 2-cyclohexane à ébullition (27). Ses constantes sont :

$E = 153\text{-}154$ $d_{20} = 0,8952$ $n_D^{20} = 1,4524$

Les constantes du produit que nous avons obtenu par débromhydratation du bromo-2-éthoxy-1-cyclohexane sont :

$E_{12} = 48^o$ $d_{20}^{18} = 0,895$ $n_D^{18} = 1,4535$

Comme on le voit ces constantes sont en bon accord avec celles de l'éthoxy-3-cyclohexène. De plus, le

spectre infra-rouge que nous avons obtenu est identique à celui publié pour l'éthoxy-3-cyclohexène (30), dont la provenance n'est cependant pas indiquée. Mais il est permis de penser qu'il s'agit effectivement de l'éthoxy-3-cyclohexène, dont la préparation est plus aisée que celle de l'éthoxy-1-cyclohexène. La bande d'absorption infra-rouge caractéristique de la fonction $>C--O--C<$ se trouve dans le cas d'un éther allylique à la même place que pour un composé saturé, soit entre 1.150 et 1.060^{cm-1}, tandis que pour un éther d'énol elle se trouve déplacée dans la région I 200-I 100^{cm-1}. Sur le spectre publié et sur celui que nous avons déterminé à partir de notre éthoxycyclohexène nous trouvons la bande d'absorption à 1.093^{cm-1}.

Ainsi les constantes physiques de notre dérivé éthoxylé d'une part, et la spectographie dans l'infra-rouge d'autre part, permettent de lui attribuer la structure de l'éther allylique, c'est-à-dire l'éther éthylique du cyclohexénol-3. La débromhydratation des éthers du bromo-2-cyclohexanol conduit donc à une série d'éthers du cyclohexénol-3 .

Au chapitre I nous avons dit que la réaction d'alcoxybromuration sur le cyclohexène nous a conduit à un seul dérivé qui peut être soit le cis, soit le trans bromo-2-éthoxy-1-cyclohexane.

Le dérivé cis serait de la forme axiale-équatoriale :

(I)

et le dérivé trans de la forme di-axiale en équilibre avec la forme di-équatoriale, cette dernière étant évidemment favorisée :

(II)

Le départ d'acide bromhydrique se faisant dans tous les cas par une réaction de trans-élimination, on voit que la forme (2) permet d'envisager cette élimination avec deux hydrogènes en trans. Mais le cis bromo-2-alcoxy-1-cyclohexane devrait conduire à l'éther d'énol favorisé au point de vue énergétique.

Dans l'équilibre II on voit que la forme di-axiale (4) permet la trans-élimination d'une seule façon aboutissant à l'éther allylique.

Nos bromoéthers par l'élimination d'acide bromhydrique conduisent à des éthers du cyclohexènol-3 ; ce sont donc selon toute vraisemblance des éthers du trans

bromo-2-cyclohexanol, ce qui était déjà prévu au chapitre précédent.

Cette conformation explique aussi la lenteur de la réaction d'élimination (après 24 heures d'ébullition avec la potasse alcoolique, on a récupéré jusqu'à la moitié de l'éther bromé mis en réaction). En effet, la débromhydratation se fait principalement sur la forme di-axiale, laquelle existe normalement en faible proportion dans l'équilibre II avec la forme di-équatoriale.

Le tableau I réunit les différents éthers obtenus. Les constantes physiques trouvées pour les deux éthers connus sont en accord avec la littérature .

TABLEAU 1

Produits obtenus -O--R	Rendement (note 1)
R == —CH_3	26%
—C_2H_5	67%
—C_2H_5 (à partir du dibromo-1,2-cyclohexane)	40%
— CH_2-CH_2-CH_3	+ 25%
— CH_2-CH_2-CH_2-CH_3	+ 68%
— CH(CH_3)-CH_3	+ 27%

(suite du tableau I)

$-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	+ 50%
$-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	+ 70%
$-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	+ 88%
$-C(CH_3)_2-CH_3$	+ 18%
$-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$	+ 12%
	+ 78%
$-CH_2-C_6H_5$	+ 57%
$-CH_2-CH_2OH$	+ 60%

Note I - Les rendements de toutes ces réactions sont calculés en fonction du produit bromé mis en oeuvre.

En série aliphatique, le brome étant porté par un carbone en bout de chaîne, on ne peut envisager que la formation de l'éther vinylique :

$$-\underset{H}{\overset{OR}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2Br + OH^- \equiv\equiv -\overset{OR}{\overset{|}{C}}=\!=CH_2 + H_2O + Br^-$$

Ainsi le chloro-3-bromo-1-éthoxy-2-propane $CH_2Cl-\underset{OC_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2Br$ nous a permis d'obtenir le chloro-3-éthoxy-2-propène $CH_2Cl-\underset{OC_2H_5}{\underset{|}{C}}=\!=CH_2$. Dans les autres cas nous n'avons pas trouvé les conditions opératoires convenant pour l'élimination.

L'intérêt de cette réaction réside dans la préparation des éthers éthyléniques. Ainsi partant du cyclohexène nous obtenons un alcoxycyclohexène. La molécule insaturée pourrait être utilisée pour d'autres synthèses.

B - REACTIONS DE SUBSTITUTION.

1) Préparation d'amines

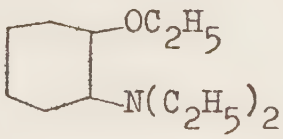
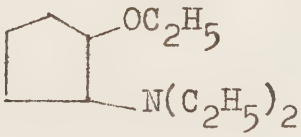
Connaissant l'intérêt pharmaceutique présenté par des esters de certains amino-alcools, il était normal d'envisager la préparation d'amino-éthers à partir des

éthers bromés dont on connaît relativement peu d'exemples. C'est la raison pour laquelle nous avons voulu voir si la réaction de préparation de ces amines donnait des résultats satisfaisants pour quelques unes d'entre elles.

Nous avons utilisé la diéthylamine, et par une réaction de substitution nucléophile nous obtenons l'amine tertiaire correspondante :

Le tableau II réunit les amines obtenues. La pureté d'une amine ainsi préparée est déterminée par dosage à l'acide perchlorique dans l'acide acétique.

TABLEAU II

Amines obtenues	Pureté	Rendements
$CH_3CH(OC_2H_5)-CH_2-N(C_2H_5)_2$	100%	+ 13%
$(C_2H_5)_2N-CH_2-CH(OC_2H_5)-CH_2-N(C_2H_5)_2$	95%	+ 12%
$C_6H_5-CH(OC_2H_5)-CH_2-N(C_2H_5)_2$	99%	+ 53%
$C_2H_5O-C(CH_3)_2-CH_2N(C_2H_5)_2$	97%	+ 25%
$CH\equiv C-CH_2-O-C(CH_3)_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	94%	+ 25%
$C_6H_5-CH_2-O-C(CH_3)_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$	91%	+ 80%
	95%	+ 10%
	97%	+ 14%

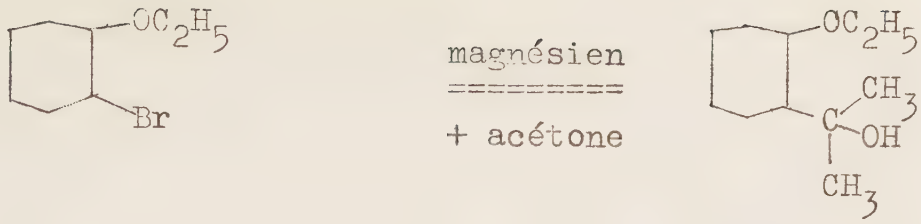
Le bromométhoxycycloheptane ne permet pas d'obtenir l'amine.

Le tableau précédent indique les rendements assez mauvais de cette réaction sauf dans deux cas. On peut noter des rendements légèrement supérieurs pour les bromo-éthers dérivés de l'isobutylène, que pour ceux du propylène. Ceci est peut être dû au fait qu'un dérivé de l'isobutane ne peut conduire qu'à une réaction de substitution, tandis qu'un éther du propane peut conduire à une réaction d'élimination d'acide bromhydrique.

2) Préparation des magnésiens

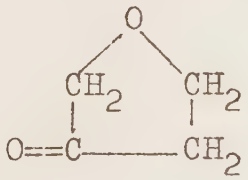
L'intérêt des dérivés organo-magnésiens est bien connu en synthèse organique. Le nombre de produits susceptibles d'être obtenus à partir d'un dérivé halogéné est assez important et varié. Nous avons donc tenté la préparation des magnésiens de quelques-uns de nos bromo-éthers.

Le magnésien du bromo-2-éthoxy-1-cyclohexane est relativement difficile à préparer. Nous préciserons les conditions expérimentales ultérieurement. En essayant de faire réagir ce magnésien sur l'acétone, nous avons obtenu de l'éthoxy-cyclohexane comme sous-produit, caractérisé par ses constantes physiques et 12% de l'alcool tertiaire attendu (éthoxy-2-cyclohexyl ,diméthyl carbinol) :



Le magnésien du bromo-1-méthyl-2-éthoxy-2-propane semble se faire normalement, mais les différentes synthèses essayées nous ont conduit à de faibles rendements. De même les magnésiens du bromo-1-éthoxy-2-phényl-2-éthane et du bromo-1-ter-butoxy-2-méthyl-2-propane ne semblent pas se former. Ceci paraît en accord avec les conclusions de NORMANT et ses collaborateurs au sujet des magnésiens des halogenoethers (34) et (13). En effet, selon eux, le magnésien d'un éther de forme $R\text{-}O\text{-}(CH_2)_nX$ se fait normalement quand n est supérieur à 2, sinon on obtient le carbure $(CH_2)_nH_2$. Dans les cas cités plus haut, nous avions effectivement $n = 2$.

Nous avons aussi essayé de faire les magnésiens des ethers bromés obtenus à partir du propylène avec le lactate-d'éthyle et le glycolate de butyle. La réaction du magnésien sur la fonction ester contenue dans la molécule nous aurait amené à des dérivés de l'oxo-3-tétrahydrofurane



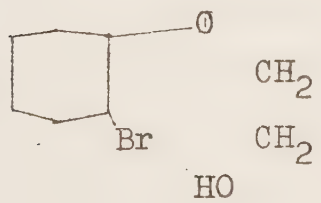
Le résultat encore est négatif. L'examen des résultats obtenus montre donc que la préparation des magnésiens des éthers obtenus par la réaction d'alcoxybromuration donne des résultats décevants. Excepté dans la série cyclique, le magnésien se décompose et ne permet aucune synthèse.

C - REACTIONS CYCLISANTES.

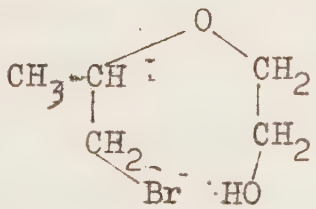
En prenant un éther bromé possédant une autre fonction, nous pouvions envisager la possibilité de réactions de cyclisations.

1) - Réactions à partir d'éthers contenant une fonction alcool.

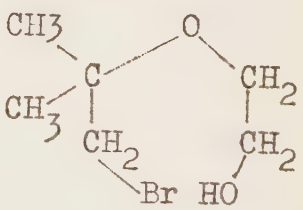
Nous avons vu dans les chapitres précédents, les réactions réalisées sur le cyclohexène, le propylène et l'isobutylène avec le glycol comme alcool. Nous avons obtenu les mono-éthers du glycol que l'on peut écrire de la façon suivante :



I



II

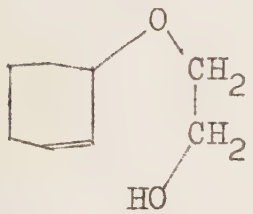


III

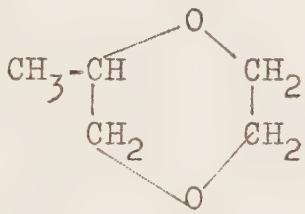
On remarque que ces éthers possèdent une fonction alcool en δ . Il devait donc être possible de réaliser une réaction Sn_2 intramoléculaire (réaction de Williamson dans le cas particulier) pour obtenir des dérivés du dioxane 1,4.

Comme agent de cyclisation nous avons choisi le ter-amylate ou le ter-butylate de sodium.

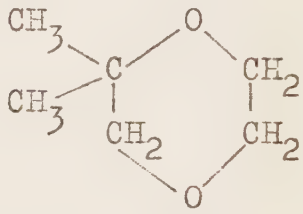
Les produits de la réaction ont été les suivants :



IV



V



VI

Le traitement de l'éther bromé dérivé du cyclohexène (I) par le ter-amylate ne nous a pas conduit à la formation du dérivé du dioxane. Nous avons obtenu uniquement par l'élimination intracyclique de l'acide bromhydrique, l'éther du cyclohexènol (IV).

Avec les deux éthers préparés à partir du propylène (II) et de l'isobutylène (III), la réaction au ter-butylate nous a conduit à des rendements plus intéressants.

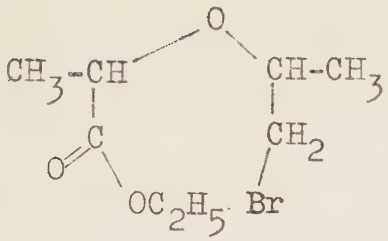
Nous avons ainsi obtenu le méthyl-2-dioxane 1,4 (V) avec un rendement de 8%. Nous pensons que la réaction de formation du dioxane est gênée par la réaction d'élimination d'acide bromhydrique qui est possible dans le cas de l'éther du propylène (II).

L'éther dérivé de l'isobutylène (III) nous a conduit au diméthyl-2-2-dioane 1,4 (VI) avec un rendement de 25%. Nous en avons déterminé le spectre infra-rouge qui confirme la présence d'un groupement gem-diméthyle, avec deux bandes à 1.376^{cm-1} et 1.357^{cm-1} . D'après SHREVE et HETHER (42), en plus de la forte absorption dans la région de 1.100^{cm-1}, les composés hétérocycliques à 6 atomes contenant un oxygène présentent une bande dans la région $900-830^{cm-1}$ qui est probablement caractéristique. Ainsi sur le spectre du diméthyle-dioxane on note 2 bandes à 1.103 et 1.087^{cm-1} que l'on peut attribuer à la fonction éther, et une bande à 862^{cm-1} qui est probablement caractéristique de la structure dioxanique.

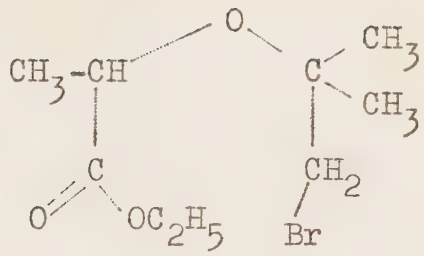
2 - Réaction à partir d'éthers contenant une fonction ester.

Au chapitre II nous avons cité la préparation d'éthers du lactate d'éthyle et du glycolate de butyle.

Dans le cas du lactate d'éthyle avec le propylène et l'isobutylène nous avons obtenu les éthers suivants:



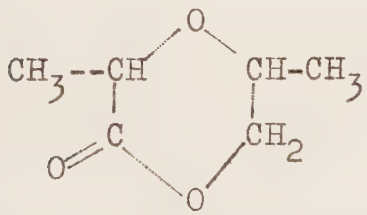
VII



VIII

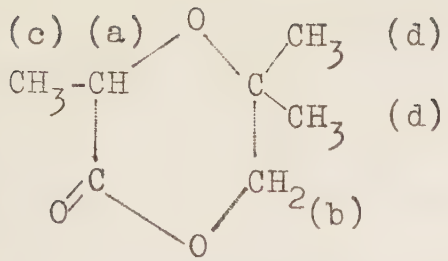
Par une même réaction de substitution nucléophile intramoléculaire, on peut espérer avoir une réaction de cyclisation aboutissant à des p.dioxanones substituées. En effet, l'hydrolyse doit permettre d'obtenir les acides correspondants à ces éthers. Le traitement ultérieur à la potasse alcoolique doit permettre la formation de lactones.

Avec l'éther du propylène (VII) nous n'avons pas pu préparer la diméthyl-2,6dioxanone



la réaction de substitution étant là aussi probablement gênée par la réaction d'élimination d'acide bromhydrique.

Avec l'éther de l'isobutylène (VIII) nous avons obtenu la triméthyle 2,6,6 dioxanone



avec un rendement de 25%

Nous avons déterminé le spectre infra-rouge et le spectre de RMN de ce produit.

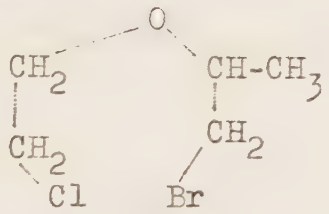
Le spectre infra-rouge possède deux bandes à 1.379^{cm-1} et à 1.370^{cm-1} confirmant la présence du groupement gem-diméthyle, et une bande à 1.725^{cm-1} confirmant la présence d'une fonction lactone.

On note également 2 bandes à 1.115 et 1.065^{cm-1} qu'il est possible d'attribuer à la fonction éther et une bande à 868^{cm-1} que l'on peut probablement attribuer à l'hétérocycle à 6 atomes.

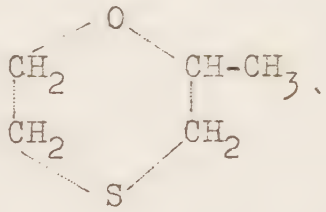
Le spectre de RMN (déterminé sur un appareil Varain A-60) du corps étudié confirme la structure proposée. On trouve en effet un quadruplet centré sur 261 cps, correspondant au proton a . Ce quadruplet a une largeur de 19 cps. On trouve un seul signal à 247 cps correspondant aux deux protons en b. Enfin les groupements méthyles donnent des signaux à 74, 79 et 86 cps. Ces signaux correspondent bien à 9 protons, mais il est difficile de les attribuer avec précision à chacun des 3 groupements.

3 - Réactions à partir des éthers chlorés-bromés.

CLARKE (15) a préparé le thioxane 1,4 en faisant réagir l'éther diiodoéthylique avec du sulfure de potassium dans l'alcool. Nous avons tenté la même réaction à partir de l'éther obtenu avec la chlorhydrine du glycol et le propylène :



Nous avons obtenu un liquide pouvant correspondre au méthyl-2-thioxane 1,4



avec un rendement de 22%, mais d'une pureté de 85% seulement (dosé à la CPV) ; le temps nous a manqué pour le purifier.

Nous en avons néanmoins déterminé le spectre infra-rouge qui possède 2 bandes à 1.103 et 1.087 $^{cm-1}$ (fonction éther) et une autre bande à 894 $^{cm-1}$ qui est probablement caractéristique de l'hétérocycle à 6 atomes .

D E U X I E M E P A R T I E

PARTIE EXPERIMENTALE

C H A P I T R E I

PREPARATION DE L'HYPOBROMITE DE TER-BUTYLE ET SON UTILISATION

a) Préparation

Dans un bécher de 1 litre on prépare au préalable la solution glacée d'hypobromite de sodium obtenue en ajoutant à une mole d'hypochlorite de sodium(500 cc d'une solution 2 M) 100 grammes de glace pilée et 100 grammes de bromure de sodium anhydre. (Nous avons vu qu'un excès de bromure de sodium est nuisible). Quand tout le bromure est dissous, on vide le contenu du bécher dans un erlenmeyer de 2 litres contenant 200 grammes de glace pilée. On ajoute ensuite rapidement et en agitant le mélange de 93 cc d'alcool ter-butylique et de 100 cc d'acide acétique. On verse le mélange dans une ampoule à décanter. Après quelques minutes, on recueille la phase organique rouge inférieure qui titre 90% et plus d'hypobromite de ter-butyle (dosage iodométrique). Elle pèse de 120 à 130 grammes donnant ainsi un rendement de 70 à 80% en produit pur. Il y a intérêt, pour éviter toute décomposition photochimique, à utiliser des récipients (erlenmeyer et ampoule à décanter) dont les parois sont peintes en noir.

Le réactif brut est séché sur chlorure de calcium avant d'être distillé. Sous une pression de 83 mm de mercure, on obtient 40 grammes de produit pur :

$E_{83} = 42\text{-}42,5^{o}$ $\quad d_{20}^{10} = 1,3325$ $\quad n_{D}^{10} = 1,4491$

WALLING et PADWA (51) donnent :

$E_{85} = 44,45^{o}$ $\quad d_{4}^{25} = 1,3347$ $\quad n_{D}^{16} = 1,4488$

Pour préparer l'hypobromite de ter-amyle nous avons suivi exactement le même mode opératoire ; nous avons simplement remplacé l'alcool ter-butylique par l'alcool ter-amylique.

c) Utilisation

Dans le cas de la réaction dans l'éther comme solvant (pour l'addition d'une molécule d'hypobromite de ter-butyle) on dissout une mole du corps éthylénique et 3 moles de l'alcool dans un volume de 400-500 cc d'éther.

Si l'alcool lui-même est pris comme solvant, on dissout une mole du corps éthylénique (pour 1 mole d'hypobromite) dans 500-600 cc d'alcool.

Les solutions ainsi obtenues sont placées dans un ballon de 1 litre à 3 tubulures équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome. On refroidit le ballon à l'aide d'une saumure réfrigérée.

Lorsqu'on utilise un carbure éthylénique gazeux, le gaz est introduit au cours de l'addition par un tube barboteur adapté sur le ballon.

Dans tous les cas, l'hypobromite de ter-butyle est ajouté lentement par l'ampoule à brome de telle sorte que la température du milieu réactionnel demeure inférieure à 0°. Il faut généralement 1h.1/2 pour effectuer cette opération.

Lorsque l'addition d'hypobromite de ter-butyle est terminée on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter et on ajoute de l'eau. L'éther bromé décante. On sépare aisément ce produit brut, puis on le sèche sur sulfate de sodium avant de le distiller. Si on a utilisé l'éther comme solvant, en fin d'addition on sèche sur sulfate de sodium, chasse l'éther et distille le produit restant.

La méthode ainsi exposée est celle que nous avons utilisée dans la plus grande partie de nos réactions d'alcoxybromuration à l'aide de l'hypobromite de ter-butyle.

c) Préparation de dérivés

Nous avons préparé des p.nitrobenzoates et des dinitro-3,5-benzoates par la méthode de BREWSTER et CIOTTI (11), des p.bromobenzènesulfonates par la méthode de WINSTEIN (54).

Dosage des amines.

Dans une fiole jaugée de 50 cc on pèse 0,3/1000 mole de l'amine tertiare préparée, on complète à 50 par de l'acide acétique ; on fait une prise de 10 cc que l'on dose par une solution d'acide perchlorique environ 0,0283 N.

p poids de l'échantillon

M masse molaire de l'amine

V volume d'acide perchlorique

On a la pureté de l'amine $a = \frac{0,0283 . M.V}{2p}$

C H A P I T R E II

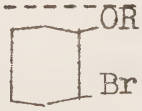
- - - - - - - - - - - -

PRODUITS DE LA REACTION AVEC LE CYCLOHEXENE.

Dans le premier chapitre de la première partie nous avons donné en tableau la série des éthers bromés obtenus à partir du cyclohexène.

Dans le tableau I nous donnons les constantes physiques de ces éthers bromés, et pour les premiers de la série on peut comparer ces constantes avec celles données dans la littérature. Celles-ci figurent entre parenthèses, et il en sera de même dans tous les tableaux qui vont suivre.

TABLEAU I

ers bromés 	Points d'ébullition	Densités	Indices de réfraction	Réf.
= $-CH_3$	E_{17}= 82-83	d_{20}^{18}=1,347	n_D^{18}=1,4930	
	(E_{12}=78-79	d_4^{18}=1,340	n_D^{18}=1,4910)	(37)
$-CH_2-CH_3$	E_5 = 77-77,5	d_{20}^{20}=1,261	n_D^{20}=1,4835	
	(E_{10}=84-85	d_4^{18}=1,275	n_D^{18}=1,4818)	(37)
$-CH_2CH_2-CH_3$	E_{12}= 102-103	d_{20}^{18}=1,238	n_D^{18}=1,4829	
	(E_{14}= 103-104	d_{25}^{25}=1,233	n_D^{25}=1,4804	(8)
$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	E_{12}= 112-113	d_{20}^{20}=1,205	n_D^{25}=1,4762	

suite du Tableau I

$-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$ (CH_3)	E_{12}= 104-105	d_{20}^{22}=1,189	n_D^{22}=1,4759	
$-CH_2-C_6H_5$	E_{12} =169-170	d_{20}^{18}=1,295	n_D^{18}=1,5484	
$-CH(CH_3)_2$	E_{12} = 94	d_{20}^{21}=1,221	n_D^{21}=1,4766	
$-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	E_{13}= 109-110	d_{20}^{18}=1,205	n_D^{18}=1,4766	
$-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	E_{13} =127-128	d_{20}^{18}=1,143	n_D^{18}=1,4734	
$-C_6H_{11}$	E_{12}= 148-149	d_{20}^{20}=1,239	n_D^{25}=1,5039	
$-CH_2-CH_2OH$	E_{12}= 145-146	d_{20}^{19}=1,400	n_D^{19}=1,5090	
$-CH_2-CH_2Cl$	E_{12}= 129-130	d_{20}^{19}=1,403	n_D^{19}=1,5076	
$-CH_2-CH_2OC_2H_5$	E_{12}= 129-130	d_{20}^{21}=1,238	n_D^{21}=1,4801	
$-CH_2-COOC_4H_9$	E_4= 153-154	d_{20}^{23}=1,254	n_D^{23}=1,4822	
$-CH(CH_3)-COOC_2H_5$	E_7= 129-131	d_{20}^{23}=1,290	n_D^{23}=1,4800	
$-CH_2C\equiv CH$	E_{12}= 109-110	d_{20}^{18}=1,332	n_D^{18}=1,5098	
$-C(CH_3)_3$	E_{12} = 93-94	d_{20}^{20}=1,193	n_D^{20}=1,4775	

suite du tableau I

$-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-CH_2-CH_3$	E_{12} = 116	d_{20}^{18}=1,189	n_D^{18}=1,4780	
$-COCH_3$	E_{12}= 104-106	d_{20}^{20}=1,376	n_D^{20}=1,4854	
	(E_{12}= 109-110	d_4^{20}=1,376	n_D^{20}=1,4867	(37)

Les constantes des sous-produits isolés à partir de la réaction sur le cyclohexène sont données dans le tableau II.

TABLEAU II

Produits	Points d'ébullition	Densités	Indices de réfraction	Réf.
omocyclohexanol ans	E_{12}= 90-92	d_{20}^{20}=1,480	n_D^{20}=1,5198	
	(E_{10}= 86-88		n_D^{25}=1,5184)	(53)
romocyclohexane ans	E_{12}= 99-100	d_{20}^{20}=1,782	n_D^{22}=1,5482	
	(E_5 = 90-92	d^{25}=1,784	n_D^{25}=1,5507	(1)
omochlorocyclohexane ans	E_4 =72-72,5	d_{20}^{20}= 1,4		
	(E_9=76,5-77	d_4^{25}=1,479	n_D^{25}=1,5173	(22)
omo-2-ter-butoxy-1 clohexane	note 1			

NOTE 1 - Les constantes du bromo-2-ter-butoxy-1-cyclohexane se trouvent dans le tableau I.

Bromo-2-chloro-1-cyclohexane

	C	H	Br	Cl
Analyse calculée pour $C_6H_{10}BrCl$	36,48	5,10	40,46	17,95
trouvé	37,90	5,37	39,59	17,57

Bromo-2-cyclohexanol

Dinitro 3,5 benzoate F = 154° (litt. 155°) (53)

p.bromobenzènesulfonate F = 88-89° (litt. 91-92) (54)

D'autre part nous avons déterminé un certain nombre de spectres infra-rouge dont nous donnons les bandes caractéristiques :

bromo-2-cyclohexanol

1.276, 1220, 1189, 1120, 1.078, 1.033, 1.002, 973, 956, 909, 865, 844, 815, 744, 689^{cm-1}

bromo-2-méthoxy-1-cyclohexane

1.266, 1.198, 1.121, 1.100, 1.096, 1.040, 1.010; 931, 899, 859, 843, 793, 692, 671, 648^{cm-1}

bromo-2-éthoxy-1-cyclohexane

1.261, 1.189, 1.098, 1.068, 1.014, 983, 963, 889, 854, 843, 796, 691, 671, 649^{cm-1}

bromo-2-propyloxy-1-cyclohexane

1.259, 1.189, 1.101, 1.072, 1.021, 1.002, 987, 936, 905, 861, 843, 796, 692^{cm-1}

bromo-2-propynyloxy-1-cyclohexane

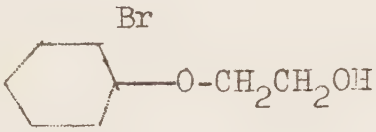
1.189, 1.116, 1.094, 1.064, 1.018, 1.002, 936, 858, 790, 691^{cm-1}

ainsi qu'une bande plus faible à 2.119^{cm-1} caractéristique de la triple liaison acétylénique C≡C et une autre plus importante à 3.279^{cm-1} caractéristique de la liaison C-H d'un acétylènique vrai.

L'étude de ces spectres infra-rouge montre que la bande à 1.189^{cm-1} est commune au bromocyclohexanol et

à ses éthers et dans la région 1.150 - 1.060^{cm-1} caractéristique de la fonction >C-O-C< nous trouvons une bande constante à 1.100^{cm-1} .

monoéther du glycol



p. nitrobenzoate F = 56-57°

	C	H	N
analyse calculée pour $C_{15}H_{18}NO_5Br$	48,40	4,87	3,76
trouvée	48,42	5,00	3,62

éther dibenzhydrilique

F = 109° (Litt. 110°) (20)

éther dibenzylique

E_{11} = 151-153° d_{20}^{15} = 1,060 n_D^{15} = 1,5594

(litt. E_{15} = 157-160 d_4^{20} = 1,042)

C H A P I T R E III

PRODUITS DES REACTIONS D'ALCOXYBROMURATION SUR LES AUTRES CORPS ETHYLENIQUES

A - CARBURES CYCLIQUES

Le cyclopentène a été obtenu par deshydratation du cyclopentanol à l'aide d'acide phosphorique (48).

Le cycloheptène a été préparé par déshydratation du cycloheptanol par l'acide β naphtalènesulfonique (29).

Les constantes des produits obtenus à partir de ces deux carbures sont données dans le tableau I.

TABLEAU 1

THERS HALOGENES	Points d'ébullition	Densités	Indices de réfraction
loro-2-méthoxy-1-yclopentane	E_{14}= 42-43°	d_{20}^{23} = 1,072	n_D^{23}= 1,4528
omo-2-méthoxy-1-yclopentane	E_{12}= 52-53°	d_{20}^{20} = 1,379	n_D^{20}= 1,4808
romo-2-éthoxy-1-yclopentane	E_{12}= 63-64°	d_{20}^{20} = 1,301	n_D^{20}= 1,4748
romo-2-méthoxy-1-ycloheptane	E_{12}= 95-96°	d_{20}^{25} = 1,320	n_D^{25}= 1,4963

B - CARBURES ET CORPS ETHYLENIQUES DIVERS

1) Dans le tableau II sont rassemblées les constantes des bromoéthers obtenus à partir des carbures éthyléniques essayés.

TABLEAU II

Ethers Bromés	Points d'ébullition	Densités	Indices de réfraction	Ref.
$CH_2Br-CH_2OC_2H_5$	E = 123-125	$d_{20}^{22} = 1,360$	$n_D^{22} = 1,4448$	
	(E = 127	$d_{4}^{20} = 1,357$	$n_D^{20} = 1,4447$)	(46)
$CH_2Br-CH(CH_3)-OC_2H_5$	E = 134-136	$d_{20}^{24} = 1,413$	$n_D^{24} = 1,4586$	
	(E = 138	$d_{20}^{20} = 1,270$	$n_D^{20} = 1,4422$	(45)(40)
$CH_2Br-CH(CH_3)-OCH_2CH_2OH$	$E_{12} = 103-104$	$d_{20}^{20} = 1,416$	$n_D^{20} = 1,4750$	
$CH_2Br-CH(CH_3)-OCH_2CH_2Cl$	$E_{12} = 83-85$	$d_{20}^{24} = 1,386$	$n_D^{24} = 1,4618$	
$CH_2Br-CH(CH_3)-OCH_2CH_2OCOH$	$E_{12} = 68-69$	$d_{20}^{20} = 1,221$	$n_D^{20} = 1,4196$	
$CH_2Br-CH(CH_3)-OCH_2COOC_4H_9$	$E_3 = 159-161$	$d_{20}^{20} = 1,304$	$n_D^{20} = 1,4622$	

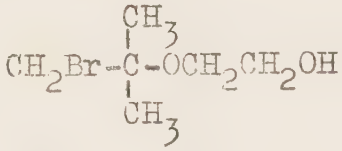
Suite du Tableau II

$CH_2Br-CH(CH_3)-O-CH(CH_3)COOC_2H_5$	E_{12} = 107-108	d_{20}^{20} = 1,309	n_D^{20} = 1,4528	
$CH_2Br-CH(CH_3)-S-CH(CH_3)COOCH_3$	E_{12} = 130			
$CH_2Br-C(CH_3)_2-OCH_3$	E = 141-141,5	d_{20}^{19} = 1,355	n_D^{19} = 1,4589	
$CH_2Br-C(CH_3)_2-OC_2H_5$	E = 130-135	d_{20}^{19} = 1,265	n_D^{20} = 1,4514	
$CH_2Br-C(CH_3)_2-OCH_2C\equiv CH$	E_{12} = 79-80	d_{20}^{26} = 1,354	n_D^{26} = 1,4780	
$CH_2Br-C(CH_3)_2-OC(CH_3)_3$	E_{27} = 81-82	d_{20}^{18} = 1,199	n_D^{18} = 1,4558	

$CH_2Br-C(CH_3)_2-OCH_2-\varphi$	E_{12} = 142	d_{20}^{22} = 1,260	n_D^{22} = 1,5293	
$CH_2Br-C(CH_3)_2-OCH_2CH_2OH$	E_{12}=91-93	d_{20}^{26} = 1,249	n_D^{26} = 1,4540	
$CH_2Br-C(CH_3)_2-OCH_2CH_2O-C(CH_3)_2-CH_2Br$	E_{12} = 159-161	d_{20}^{26} = 1,413	n_D^{26} = 1,4842	
$CH_2Br-C(CH_3)_2-OCH_2CH_2Cl$	E_{12}= 86-88	d_{20}^{22} = 1,400	n_D^{22} = 1,4783	
$CH_2Br-C(CH_3)_2-O-CH(CH_3)-COOC_2H_5$	E_{14}= 112-113	d_{20}^{23} = 1,240	n_D^{23} = 1,4475	
$CH_2Br-CH(OC_2H_5)-\varphi$	E_{13}= 123-124	d_{20}^{22} = 1,320	n_D^{22} = 1,5372	
	(E_{12}= 119-120	d = 1,2942	n = 1,5315)	(41)

Ethers glycoliques.

Monoéther du glycol dérivé de l'isobutylène



dinitro 3,5 benzoate : F = 58°

	C	H	N
Analyse calculée pour $C_{13}H_{15}N_2BrO_7$	39,91	3,86	7,16
trouvé	40,34	3,97	7,15

2) Les constantes physiques des éthers bromés préparés à partir des autres corps éthyléniques sont réunies dans le tableau III.

TABLEAU III

Produits obtenus	Points d'ébullition	Densités	Indices de réfraction	Réf.
$CH_2Br-CH(OC_2H_5)_2$	E_{24} = 74-75	d_{20}^{19} = 1,282	n_D^{19} = 1,4400	
	(E_{21} = 66-67	d_4^{19} = 1,2960	n_D^{19} = 1,4414)	(35)
$CH_2Cl-CH(OC_2H_5)_2$	E_{12} = 51-52	d_{20}^{19} = 1,029	n_D^{19} = 1,4182	
	(E_{16} = 53-54	d_{20}^{20} = 1,017	n_D^{20} = 1,4171)	(19)
$CH_2Br-CH(OCH_3)-COOC_2H_5$	E_{12} = 84-85	d_{20}^{21} = 1,369	n_D^{21} = 1,4542	
$CH_2Br-CH(OC_2H_5)-CH_2Cl$	E_{14} = 88-89	d_{20}^{22} = 1,563	n_D^{22} = 1,4907	
$CH_2Br-CH(OC_2H_5)-CH_2Br$	E_{12} = 89-90	d_{20}^{26} = 1,775	n_D^{26} = 1,5090	
	(E_{17} = 90,50)			(36)

suite du Tableau III

$CH_2Br-CH(OCH_2CH_2Cl)-CH_2-OCOCH_3$	E_{12} = 143-145	d_{20}^{19} = 1,464	n_D^{19} = 1,4805	
$CH_2Br-CH(OCH_2CH_2OCOH)-CH_2-OCOCH_3$	E_{12} = 143-145	d_{20}^{20} = 1,329	n_D^{20} = 1,4574	
$CH_2Br-CH(OCH_2COOC_4H_9)-CH_2-OCOCH_3$	E_3 = 159-161	d_{20}^{20} = 1,304	n_D^{20} = 1,4622	
$CH_2Br-CH(OCH(CH_3)-COOC_2H_5)-CH_2-OCOCH_3$	E_4 = 146-148	d_{20}^{20} = 1,320	n_D^{20} = 1,4601	

Acrylate d'éthyle.

L'addition de l'hypobromite de ter-butyle sur l'acrylate d'éthyle en solution dans le méthanol est menée comme il a été indiqué page 63, mais la température est maintenue entre 20 et 40° par simple refroidissement par un bain d'eau.

La distillation du produit brut nous donne :

a) en têtes, le bromo-3-méthoxy-2-propionate d'éthyle (rendement 40%)

$CH_2Br-CHOCH_3-COOC_2H_5$

E_{12} = 84-85 d_{20}^{21} = 1,369 n_D^{21} = 1,4539

b) en queues, le dibromo propionate d'éthyle (environ 40% de rendement par rapport à l'acrylate d'éthyle)

E_{12} = 98-100 d_{20}^{20} = 1,764 n_D^{20} = 1,4954

(Litt. E_{12} = 98,5-99,5° d_4^{20} = 1,796 n_D^{20} = 1,5007). (24)

Nous avons mis ce dibromo propionate d'éthyle en solution dans le méthanol, et nous avons ajouté la quantité correspondante de méthanolate de sodium et porté à ébullition une heure le bromure de sodium précipite ; on reprend le contenu du ballon par de l'eau et le bromo-2-méthoxy-3- propionate d'éthyle décante. On distille sous vide :

E_{12} = 82-84 d_{20}^{22} = 1,460 n_D^{22} = 1,4542

Nous avons déterminé les spectres infra-rouge des deux éthers bromés préparés à partir de l'acrylate d'éthyle.

Bromo-3-méthoxy-2-propionate d'éthyle

1.468, 1.449, 1.370, 1.342, 1.312, 1.241, 1.209, 1.186, 1.145, 1.124, 1.098, 1.044, 1.020, 956, 917, 856 $^{cm-1}$.

Bromo-2-méthoxy-3-propionate d'éthyle.

1.434, 1.381, 1.350, 1.314, 1.266, 1.247, 1.209, 1.190, 1.119, 1.094, 1.059, 967, 959, 913, 854 $^{cm-1}$.

C - REACTIONS D'ALCOXYBROMURATION CYCLISANTES.

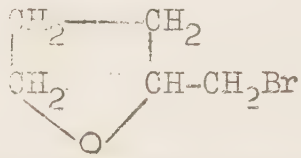
1 - di (bromo méthyl) 2,5 dioxane 1,4

Dans 400 cc d'éther, on dissout 0,75 mole (50 cc) d'alcool allylique et on ajoute 0,75 mole d'hypobromite de ter-butyle. Après l'addition complète, on chasse l'éther et distille sous vide. La fraction 120-125 cristallise : F = 140-141.

	C	H	Br
Analyse calculée pour $C_8H_{10}Br_2O_2$	26,30	3,68	58,33
trouvé	27,25	3,83	56,97

Nous avons déterminé le spectre infra-rouge de ce produit on relève des bandes à 1.353, 1.319, 1.287, 1.235, 1.171, 1.126, 1.099, 1.045, 1.010, 914 $^{cm-1}$.

2 - Le bromométhyl-2-tétrahydrofurane



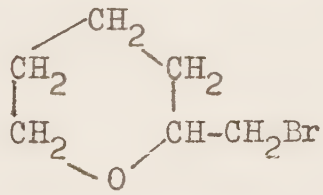
On a préparé le pentène-4-ol-1 à partir de l'alcool tétrahydrofurfurylique (10).

En distillant sous vide le produit de l'addition de l'hypobromite de ter-butyle sur le pentène-4-ol-1 dissout dans le chloroforme, nous avons obtenu :

E_{12} = 60-61 d_{20}^{20} = 1,455 n_D^{20} = 1,4851

(Litt. E_{12} = 61-62 pour le bromométhyl-2-tétrahydrofurane) (43)

3) Le bromométhyl-2-tétrahydropyrane



Nous avons préparé l'hexène -5-ol-1 à partir de l'héxanédiol-1,6 par la méthode de Colonge et Reymermier (16) . Après addition de l'hypobromite de ter-butyle dans l'éther on distille sous vide :

E_{12} = 70-71 d_{20}^{22} = 1,366 n_D^{22} = 1,4859

(Litt. E_{18} = 75-78 d_4^{25} = 1,376 n_D^{25} = 1,437 pour le bromométhyl -2-tétrahydropyrane) (17).

C H A P I T R E IV

L'HYPOBROMITE DE TER-BUTYLE REACTIF BROMURANT

Par réaction de l'hypobromite de ter-butyle sur des cétones nous avons obtenu :

l'αbromocyclohexanone

$E_{12} = 90\text{-}92^{\circ}$ $d_{20}^{20} = 1,470$ $n_D^{20} = 1,5118$

(Litt. $E_{18} = 96\text{-}99$ $n_D^{20} = 1,5120$) (26)

l'αbromoacétophénone

$E_{12} = 120\text{-}130^{\circ}$ $F = 48^{\circ}$

(Litt. $F = 50$)

C H A P I T R E V

PRODUITS OBTENUS A PARTIR DES ETHERS BROMES.

Les éthers éthyléniques.

On a porté à ébullition l'éther bromé dans l'alcool avec un léger excès de potasse pendant 24 heures. On reprend ensuite par l'eau, neutralise par l'acide acétique, puis extrait à l'éther. On lave ensuite les extraits éthérés par de l'eau. On sèche et distille.

Les constantes des différents éthers obtenus sont réunies dans le tableau I.

TABLEAU I

her -O-R	Points d'ébullition	Densités	Indices de réfraction	Réf.
= $-CH_3$	E = 141-143	d_{20}^{24} = 0,900	n_D^{24} = 1,4539	
	(E = 138	d = 0,928		(12)
$-C_2H_5$	E_{12} = 48	d_{20}^{18} = 0,895	n_D^{20} = 1,4535	
	(E = 153-154	d_{20} = 0,895	n_D^{20} = 1,4524	(27)
$-CH_2CH_2CH_3$	E_{12} = 69-69,5	d_{20}^{23} = 0,882	n_D^{23} = 1,4520	
$-CH_2CH_2CH_2CH_3$	E_{15} = 80-82	d_{20}^{25} = 0,876	n_D^{25} = 1,4509	
$-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	E_{12} = 73-74	d_{20}^{20} = 0,873	n_D^{20} = 1,4478	

suite du Tableau I

$-CH(CH_3)-CH_3$	E_{12} = 63-64	d_{20}^{20} = 0,873	n_D^{20} = 1,4488	
$-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	E_{12} = 66-66,5	d_{20}^{25} = 0,873	n_D^{25} = 1,4480	
$-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$	E_{17} = 94-94,5	d_{20}^{25} = 0,862	n_D^{25} = 1,4500	
$-C(CH_3)_2-CH_3$	E_{13} = 64-65	d_{20}^{24} = 0,877	n_D^{24} = 1,4500	
$-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$	E_{12} = 96-98	d_{20}^{20} = 0,896	n_D^{20} = 1,4518	
$-O-C_6H_{11}$	E_{12}=117-118,5	d_{20}^{18} = 0,952	n_D^{18} = 1,4835	
$-O-CH_2-C_6H_5$	E_{12}=140-141,5	d_{20}^{23} = 1,009	n_D^{23} = 1,5320	
$-OCH_2CH_2OH$	E_{12}=107-107,5	d_{20}^{25} = 1,022	n_D^{25} = 1,4796	

En série aliphatique nous avons obtenu le chloro-3 éthoxy-2-propène à partir du chloro-3-bromo-1-éthoxy-2-propane

$CH_2Cl-C(OC_2H_5)=CH_2$ E = 130-132 d_{20}^{17} = 1,237

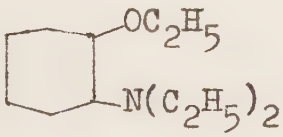
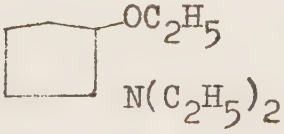
(Litt. E = 130-132) (23) n_D^{17} = 1,4548

Les amino-éthers.

On chauffe à 150-180° pendant 12 heures dans un autoclave un mélange de diéthylamine (5 moles) et d'éther bromé (1 mole). On lave ensuite les produits de la réaction à la soude pour détruire le bromhydrate formé, on décante et distille.

Le tableau II donne les constantes des différentes amines obtenues.

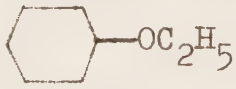
TABLEAU II

Amines	Points d'ébullition	Densités	Indices de réfraction
$CH_3-CH(OC_2H_5)-CH_2N(C_2H_5)_2$	E_{12} = 49-51	d_{20}^{24}= 0,842	n_D^{24}= 1,4190
$(C_2H_5)_2N-CH_2CH(OC_2H_5)-CH_2N(C_2H_5)_2$	E_{13} = 106-108	d_{20}^{22}= 0,857	n_D^{22}= 1,4361
$C_6H_5-CH(OC_2H_5)-CH_2N(C_2H_5)_2$	E_{12} = 123-125	d_{20}^{22}= 0,923	n_D^{22}= 1,4852
$C_2H_5O-C(CH_3)_2-CH_2N(C_2H_5)_2$	E_{13} = 60-60,5	d_{20}^{25}= 0,831	n_D^{25}= 1,4270
$CH\equiv C-CH_2-O-C(CH_3)_2-CH_2N(C_2H_5)_2$	E_{13} = 59,5-60	d_{20}^{22}= 0,843	n_D^{22}= 1,4287
$C_6H_5-CH_2O-C(CH_3)_2-CH_2N(C_2H_5)_2$	E_{12} = 145-146	d_{20}^{22}= 0,957	n_D^{22}= 1,4768
	E_{14} = 72-73	d_{20}^{23}= 0,873	n_D^{23}= 1,4668
	E_{12} = 61-62	d_{20}^{21}= 0,842	n_D^{21}= 1,4589

Préparation des magnésiens.

On a préparé le magnésien du bromo-2-éthoxy-1-cyclohexane en ajoutant un cristal d'iode au début de l'addition, sur le magnésium, de l'éther bromé dissout dans une faible quantité d'éther (100 cc pour 1 mole) et on maintient le milieu réactionnel à l'ébullition en chauffant. On a ajouté l'acétone puis on a détruit le magnésien par l'eau.

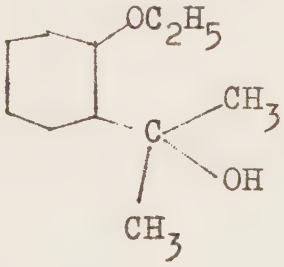
A la distillation nous avons obtenu :

l'éthoxycyclohexane 

$E_{12} = 42^{o}$ $d_{20}^{20} = 0,885$ $n_D^{20} = 1,4392$

(Litt. E = 148,5-149,5 $n_D^{23} = 1,4350$) (49)

l'ethoxy-2-cyclohexyl , diméthyl, carbinol



$E_{12} = 145-150^{o}$ $d_{20}^{20} = 0,965$ $n_D^{20} = 1,4712$

Réactions de cyclisation.

Dioxanes 1,4 .

A une solution de 0,25 mole de ter-butylate de sodium (6 grammes de sodium avec 25 cc d'alcool ter-

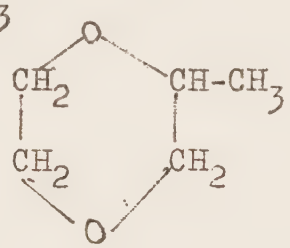
butylique) dans 250 cc de benzène (exempt de toluène) on ajoute 0,25 mole d'éther bromé ce qui provoque par une violente ébullition la formation de cristaux de bromure de sodium. On laisse bouillir 2 heures, puis on filtre et distille le benzène et le ter-butanol.

Nous avons obtenu ensuite :

a) à partir du monoéther du propylène

$$CH_2Br-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-OCH_2CH_2OH$$

le méthyl-2-dioxane 1,4



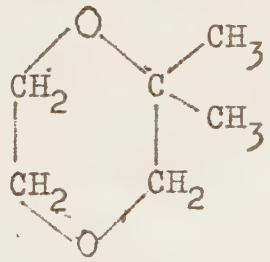
E = 104-106 n_D^{20} = 1,4272

(Litt. E = 106-109 n_D^{20} = 1,4187) (6)

b) à partir du monoéther de l'isobutylène

$$CH_2Br-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OCH_2CH_2OH$$

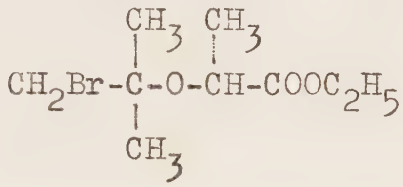
, le diméthyl-2,2-dioxane 1,4



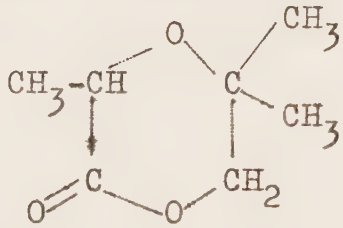
E = 118-120 d_{20}^{22} = 0,954 n_D^{22} = 1,4242

Dioxanone.

On porte à ébullition pendant 4 heures l'éther bromé



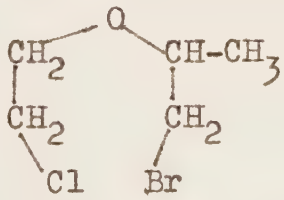
en solution dans l'alcool absolu en présence de la quantité équivalente de potasse. On filtre ensuite le précipité de bromure de potassium, puis on chasse l'alcool et distille. Nous avons obtenu la triméthyl 2,6,6 dioxanone 1,4



E_{12} = 93-95 d_{20}^{22} = 1,093 n_D^{22} = 1,4401

Thioxane 1,4.

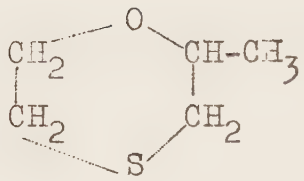
On dissout 144 grammes de sulfure de sodium, 9 H_2O (0,6 mole) dans un mélange hydroalcoolique dilué, on ajoute 0,3 mole d'éther



et on laisse bouillir 3 jours; on entraîne ensuite à la vapeur d'eau puis extrait à l'éther. On distille l'éther et on a obtenu un produit :

E = 149-150 $d_{20}^{22} = 1,049$ $n_D^{22} = 1,4393$

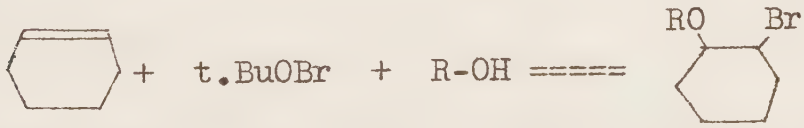
pouvant correspondre à



CONCLUSION

Au début de ce travail, nous nous étions fixés pour but d'étudier l'utilisation en synthèse de l'hypobromite de ter-butyle, réactif nouveau, à partir duquel peu de réactions avaient été décrites. On devait préparer à partir de corps possédant une double liaison éthylénique des éthéroxydes d'alcools α bromés dont la réactivité était, à priori, plus intéressante que celle des éthers d'alcools α chlorés préparés à partir de l'hypochlorite de ter-butyle, réactif connu et étudié depuis déjà longtemps.

Nous avons d'abord mis au point la réaction d'alcoxybromuration du cyclohexène



et étudié divers aspects de cette addition. Nous avons mis en évidence l'addition trans, ce qui était attendu, ainsi qu'un effet d'empêchement stérique avec des alcools R-OH trop encombrants. La réaction a été étendue à d'autres oléfines : cyclopentène, cycloheptène, éthylène, propylène, isobutylène, styrolène; ainsi qu'à l'acrylate d'éthyle, l'éther ethyl-vinylique et des dérivés de l'alcool allylique.

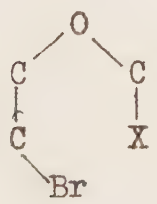
Dans certains cas, quand la fonction alcool et la double liaison éthylènique coexistent sur une même mo-

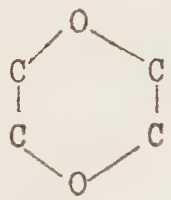
lécule, on a mis en évidence une réaction d'alcoxybromuration cyclisante.

Nous avons, de plus, mis en évidence sur la cyclohexanone et l'acétophénone, le caractère bromurant de l'hypobromite de ter-butyle.

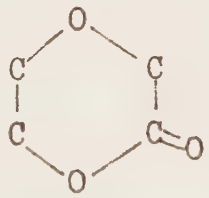
Nous avons ensuite tenté quelques réactions sur les éthers bromés que nous avions obtenus. La réaction d'élimination d'acide bromhydrique est en général positive sur les éthers bromés, nous en avons étudié l'orientation. Nous avons ainsi préparé un certain nombre d'éthers éthylèniques dont la réactivité pourra être étudiée. La réaction de substitution nucléophile des éthers bromés par la diéthylamine conduit à des éthers d' aminoalcools, très peu étudiés jusqu'à présent, dont les propriétés pourraient être intéressantes. En revanche la formation des organomagnésiens est très décevante.

Enfin, certaines cyclisations sont possibles sur des éthers bromés comportant des fonctions supplémentaires X.





(I)



(II)

(III)

Si X est un groupement CH_2OH, il est possible d'obtenir des dioxanes (I) (deux exemples)

Si X est un carboxyle (ou son ester), il est possible d'obtenir des dioxanones (II) (un exemple).

Si X est un groupement CH_2Cl, il est possible, en présence de sulfure de sodium, d'obtenir des thioxanes (III) (un exemple).

L'étude du réactif est loin d'être terminée. Une comparaison précise de la réactivité des éthers bromés et chlorés s'impose désormais. Il faudrait également poursuivre l'étude d'un certain nombre de réactions étudiées en multipliant les exemples d'application. Quoiqu'il en soit, l'hypobromite de ter-butyle apparaît comme un réactif dont l'intérêt est au moins égal à celui de l'hypochlorite de ter-butyle et semble-t-il largement supérieur pour les réactions de cyclisation.

BIBLIOGRAPHIE

(1) - ABELL P.E. et CHIAO C. J. Amer. Chem. Soc. 1960-82-3610

(2) - ANBAR M. et DOSTROVSKY I.J. Chem. Soc. 1954 p. 1094

(3) - ANBAR M. et DOSTROVSKY I.J. Chem. Soc. 1954 p. 1105

(4) - ANBAR M. et GINSBURG D. Chem. Rev. 1954 p. 925

(5) - AROTSKY J. et SYMONS M.C.R. Quart. Rev. 1962-16 p. 282

(6) - ASTLE J. et JACOBSON B.E. J. Org. Chem. 1959-24-1766

(7) - BARTLETT P.D. et TARBELL D.S. J. Amer. Chem. Soc. 1936-58-466

(8) - BEDOS P. C.R. Acad. Sci. 1926-183-564

(9) - BELLAMY L.J. The infra-red spectra of complex molecules 2º ed. Methuem Londres 1958 p 115 et 179

(10) - BROOKS L.A et SNYDER HR. Organic Syntheses Wiley and Sons New-York 1955 Col-Vol.3 p. 698

(11) - BREWSTER J.H. et CIOTTI C.J. J. Amer. Chem. Soc. 1955-77-6214

(12) - BRUNEL L. Ann. Chim. 1904(8)-6-269

(13) - CHATAWAY F.D. et BACKEBERG O.G. J. Org. Chem. 1933-123-2999

(14) - CLARK B.F. Chem. News 1931-101-1806

(15) - CLARKE J. J. Chem. Soc. 1922-101-1806

(16) - COLONGE J. et REYMERMIER M. Bull. Soc. Chim. 1955 p. 1531

(17) - COLONGE J. et LASFARGUES P. Bull. Soc. Chim. 1962 p. 177

(18) - FICCINI J. et SARRADELOUCHEUR G. et NORMANT H. Bull. Soc. Chim. 1962 p. 1219

(19) -	FILACHIONE E.M.	J. Amer. Chem. Soc.	1939-61-1706
(20) -	FRIEDEL C. et BALSOHN M.	Bull. Soc. Chim.	1880(2)-33-341
(21) -	GENESTE J.M. et KERGOMARD A.	Bull. Soc. Chim.	1963 p. 470
(22) -	GOERING H.L. et SINS L.L.	J. Amer. Chem. Soc.	1957-79-6270
(23) -	I.G.FARBENINDUSTRIE D.R.P. № 614642		(1933)
(24) -	IPATOV A.V.	Zh. Obshch. Khim.	1945-15-188
(25) -	JACKSON E.L.	J. Amer. Chem. Soc.	1926-48-2170
(26) -	KARASCH M.S. et SOSNOVSKY G.	J. Org. Chem.	1958-23-1322
(27) -	KAZANSKII B.A. et SVIRSKAYA P.I.	Zh. Obshch. Khim.	1959-29-2584
(28) -	KERGOMARD A.	Bull. Soc. Chim.	1961 p. 2360
(29) -	KOHLER E.P. TISHER M. POTLER H. et THOMPSON HT	J. Amer. Chem. Soc.	1939-61-1057
(30) -	KREEZE G. et ZIMMER H.	Collection of the Institute of organic Chemistry, Technical University of Berlin (Documentation of Molécular Spectroscopy Butterworths Scientific Publication Londres)	
(31) -	MAC-CASLAND G.E. et HORWILL E.C.	J. Amer. Chem. Soc.	1954-76-1654
(32) -	MEINEL K.	Ann. Chem.	1934-510-129
(33) -	MEINEL K.	Ann. Chem.	1935-516-231
(34) -	NORMANT H. et GRISAN G.	Bull. Soc. Chim.	1959 p. 198
(35) -	ROTBART M.	Ann. Chim.	1934(11)-1-806
(36) -	SATTLER L. ALTAMURA M. et PRENER S.	J. Amer. Chem. Soc.	1935-57-333
(37) -	SCHMIDT E. ASHERL A. et KNILLING W.	Ber.	1926-59-1280

(38) - SENDMEYER T. Ber. 1885-18-1767

(39) - SERVIGNE M. et SZARVASI E. Bull. Soc. Chim. 1956 p. 1255

(40) - SHERILL M.L. et WALTER G.F. J. Amer. Chem. Soc. 1936-58-744

(41) - SHATAKOVSKII M.F. et MAMEDOV M. Izvest. Akad-Nauk S.S.S.R. Otdel-khim-Nauk 1959-1636

(42) - SHREVE O.D. et HEETHER M.R. Anal. Chem. 1951-23-277

(43) - SMITH L.H. Organic Syntheses Wiley and Sons New-York 1955.Col.Vol. 3 p.793

(44) - SUMMER G. Thesis Massachusetts 1931

(45) - SWALLEN L.C. et BOARD C.E. J. Amer. Chem. Soc.1930-52-655

(46) - TALLMAN R.C. J. Amer. Chem. Soc.1934-56-127

(47) - TEETER H.M. et BELL E.W. Organic Syntheses Wiley and Sons New-York 1953 Coll. Vol. 4 p. 125

(48) - VAVON G. DULOU R. et LOZAC'H N. Manipulations de chimie organique Masson et Cie éditeurs 1946 p. 235

(49) - VOGEL A.I. J. Chem. Soc. 1948 p. 1809

(50) - VORONKOV M.G. et RABKINA S.M. Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel-khim. Nauk 1960 p. 2240

(51) - WALLING C. et PADWA A. J. Org. Chem. 1962-27-2976

(52) - WINSTEIN S. J. Amer. Chem. Soc.1939-61-1610

(53) - WINSTEIN S. J. Amer. Chem. Soc.1942-64-2780

(54) - WINSTEIN S. GRUNWALD E. et INGRAHAM L.L. J. Amer. Chem. Soc.1948-70-821

TABLE DES MATIERES

		PAGE
INTRODUCTION	- Hypochlorites et hypobromites d'alcoyles. Réaction d'alcoxybromuration	1
Ière PARTIE		
CHAPITRE I	- Réactions d'alcoxybromuration sur le cyclohexène	12
CHAPITRE II	- Autres réactions d'alcoxybromuration	26
CHAPITRE III	- L'hypobromite de ter-butyle réactif bromurant	43
CHAPITRE IV	- Réactions de synthèse effectuées à partir des éthers bromés	45
IIème PARTIE	- PARTIE EXPERIMENTALE.	
CHAPITRE I	- Préparation de l'hypobromite de ter-butyle et son utilisation	62
CHAPITRE II	- Produits de la réaction avec le cyclohexène	66
CHAPITRE III	- Produits de la réaction d'alcoxybromuration sur les autres corps éthyléniques	72
CHAPITRE IV	- L'hypobromite de ter-butyle réactif bromurant	83
CHAPITRE V	- Produits obtenus à partir des éthers bromés	84
CONCLUSION	.....	92
BIBLIOGRAPHIE		

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Séparation des produits de distillation du bois

VU et APPROUVE,

Clermont-Ferrand, le 15 Juillet 1964

L'Assesseur :

M. ROQUES.

Nº 40/64 Vu et Permis d'imprimer,
Clermont-Ferrand, le 22 Juillet 1964.

Le Recteur :

E. LAPALUS